1870. ANNALEN No. 12.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXLI.

I. *Ueber die Elasticität des Eisens, Kupfers und Messings, insbesondere ihre Abhängigkeit von der Temperatur;*

von F. Kohlrausch und F. E. Loomis.

(D. Ges. d. Wiss. z. Göttingen i. Ausz. mitgeth. den 7. Mai 1870.)

Nach Wertheim's Beobachtungen, die man anzuführen pflegt, wo der Einfluſs der Temperatur auf den Elasticitätsmodulus in Frage kommt, würden einige Substanzen, insbesondere das Eisen, ein Maximum der Elasticität in mittlerer Temperatur besitzen[1]). Der Beobachter selbst legt im Interesse theoretischer Betrachtungen über die bei den Schallschwingungen fester Körper frei werdende Wärme ein besonderes Gewicht auf das Resultat, daſs der Elasticitätsmodul des Eisens mit steigender Temperatur anfangs zunehme.

Nun widerspricht ohne Zweifel diese Zunahme und noch mehr das angebliche Maximum jeder Erwartung. In der That, so werthvoll das Material ist, welches Wertheim zur Kenntniſs der Elasticität geliefert hat, so hat er zur Untersuchung über den Einfluſs der Temperatur einen ungeeigneten Weg eingeschlagen. Er bestimmte nämlich die absoluten Elasticitätscoëfficienten durch Ausdehnung von Stäben und Drähten bei verschiedenen Temperaturen. Die Schwierigkeit einer solchen genauen Bestimmung, bei der es sich um Verlängerungen von etwa $1\frac{1}{2}^{mm}$ handelte, liegt auf der Hand. Dieselbe steigert sich noch für die hohen Temperaturen, weil diese mit Hülfe des unvollkommenen Erwärmungsapparates nicht längere Zeit constant erhalten werden konnten, und weil in Folge davon die durch Tem-

1) Diese Ann. Erg. Bd. 2, S. 61.

peraturschwankungen herbeigeführten Längenänderungen mit den von der geänderten Elasticität herrührenden ungefähr gleich grofs anzuschlagen sind. Wertheim selbst bezeichnet diese Versuche als weniger genau und nicht streng richtig (a. a. O. S. 17 und 18).

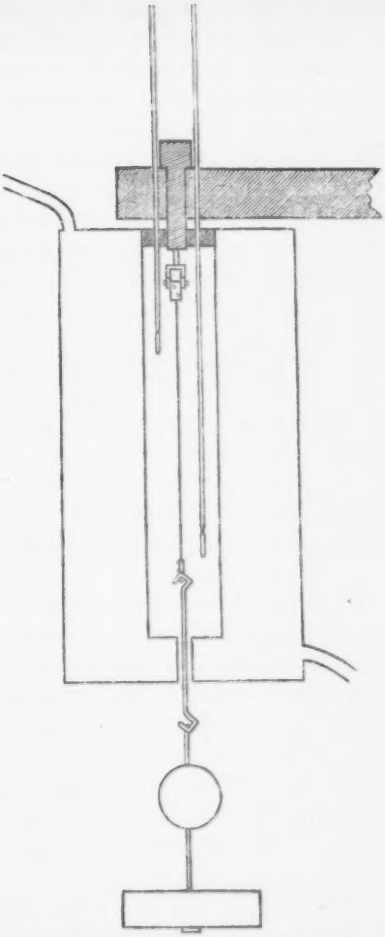
Bei der theoretischen und praktischen Bedeutung der Frage entschlossen wir uns dieselbe an den wichtigsten Metallen noch einmal zu untersuchen. Es hat sich bei den zwischen 0° und 90° angestellten Versuchen die Abhängigkeit der Elasticität von der Temperatur mit grofser Genauigkeit ergeben, und die Resultate lassen sich, wie man sehen wird, so genau durch Formeln darstellen, dafs eine genäherte Gültigkeit derselben erheblich über die Versuchsgränzen hinaus unbedenklich angenommen werden kann. Dabei hat insbesondere das Eisen eine äufserst gleichmäfsige Aenderung gezeigt, und es mag hervorgehoben werden, dafs durch die Nichtbestätigung von Wertheim's Resultaten der letzte Grund seiner Betrachtungen über die bei den Schallschwingungen frei werdende Wärme hinfällig wird [1]).

1. Apparate und Beobachtungsweise.

Wir haben wegen der sich darbietenden einfachsten und feinsten Beobachtungsmethode die *Torsionselasticität* untersucht. Wird ein oben befestigter, unten mit einem Gewichte beschwerter Draht in drehende Schwingungen versetzt, so liefert der reciproke Werth des Quadrates der Schwingungsdauer unmittelbar ein Maafs für den Torsionsmodulus des Drahtes, und bei der fast unbegränzten Feinheit dieser Beobachtungen lassen sich die Variationen der Elasticität mit grofser Schärfe bestimmen.

Zur praktischen Anwendung dieser Methode wurden folgende Einrichtungen getroffen (s. umstehende Figur in etwa $\frac{1}{4}$ natürlicher Gröfse). Der schwingende Körper bestand aus einem cylindrischen Bleigewicht mit verticaler Axe. Ueber demselben befindet sich an einem Messingstift ein Spiegel, zum Zwecke der Beobachtung mit Fernrohr

1) Vergl. diese Ann. Bd 119, S. 367, 368.



und Scale. Der Draht ist an seinen zwei Enden zwischen Metallplatten eingeklemmt, von denen die untere durch ein Ypsilon-Lager mit dem Gewicht verbunden werden konnte, die obere ebenso mit einem Stift, der in einen Holzzapfen eingeschraubt ist. Letzterer war in einem soliden Wand-Stativ

drehbar befestigt. Durch Drehung des Zapfens mittels eines in der Figur weggelassenen Stiftes konnten dem Gewichte die Torsionsschwingungen mitgetheilt werden.

Der Raum, innerhalb dessen der Draht und noch eine beträchtliche Länge der Verbindungsstücke sich befanden, ist die cylindrische Durchsetzung eines Blechgefäfses, dessen äufserer Raum geheizt werden konnte. Zur Temperaturbestimmung wurden drei Thermometer angefertigt, deren Quecksilbergefäfse von der Theilung verschieden weit abstehen. Wenn die Theilung von 0 an aus dem Apparate herausragt, so ist das Quecksilbergefäfs des einen Thermometers in mittlerer Höhe des Drahtes neben demselben. Die beiden anderen Quecksilbergefäfse befinden sich symmetrisch an den beiden Enden des Drahtes. Nur die beiden letzteren Thermometer sind in der Figur gezeichnet. Die Ablesung der Thermometer geschah mit einem Fernrohre.

Das Blechgefäfs wurde auf allen Seiten mit einer etwa Centimeter dicken Hülle von Filz dicht umgeben. Diese Hülle verlangsamte die Wärmeabgabe in dem Maafse, dafs während der Abkühlung des zuvor mit Dampf erhitzten Apparates die Schwingungsdauer bei verschiedenen Temperaturen scharf beobachtet werden konnte. So erhielt man durch alternirende Beobachtung von Schwingungsdauer und Temperatur mittels der im folgenden Abschnitt auseinandergesetzten Reduction der Beobachtungen in kurzer Zeit ein vollständiges Bild der Elasticität des Drahtes bei verschiedenen Temperaturen. Die ein Mal vorkommende niedere Temperatur von 5° wurde durch Eis hervorgebracht.

2. Reduction der Beobachtungen.

An einem Beispiel soll zuerst die Berechnung dieser Versuche, in welche wegen der continuirlich abnehmenden Temperatur einige Correctionen eintreten, ausführlich gezeigt werden.

Die Schwingungsdauer wird nach der bekannten Gaufsschen Methode aus zwei Elongationszeiten gewonnen (deren

jede in unserem Falle auf sieben Durchgangsbeobachtungen des Fadenkreuzes durch die Ruhelage beruhte). Diese Elongationszeiten sind in der ersten Spalte von Tabelle I (siehe f. S.) enthalten. In der zweiten steht die Anzahl der zwischen diesen Zeiten verflossenen Schwingungen, in der dritten endlich die durch Division erhaltene Schwingungsdauer.

Die den einzelnen Schwingungsdauern entsprechende Temperatur (Spalte 4) wurde durch eine graphische Aufzeichnung aller Temperaturbeobachtungen erhalten. Zunächst wurde aus den gleichzeitig gemachten Ablesungen der drei Thermometer das arithmetische Mittel genommen und dieses dann mit der Zeit seiner Beobachtung als Abscisse auf Coordinatenpapier aufgetragen. Aus der Curve kann nun die Temperatur für einen beliebigen Augenblick mit einer Genauigkeit bis auf höchstens $0^{\circ},2$ in höheren und etwa $0^{\circ},1$ in den niedrigeren Temperaturen entnommen werden. Die Zahlen der 4. Spalte sind diese mittleren Temperaturen für die einzelnen Schwingungsdauern: Das heifst, sie geben den Stand der Thermometer in dem mittleren Augenblicke zwischen der Anfangs- und der End-Elongation.

In dem Beispiele sind die einzelnen Zeiträume so kurz, dafs die betreffenden Stücke der Curve als gerade angesehen werden können, und also die Temperatur des mittelsten Augenblicks gleich der mittleren Temperatur des Zeitraumes ist. Bei weiter auseinanderliegenden Beobachtungen ist der so erhaltene Werth etwas zu niedrig. Um ihn zu corrigiren nimmt man aufserdem das arithmetische Mittel der Anfangs- und Endtemperatur. Wenn dieses sich um die kleine Gröfse θ von der Temperatur des mittelsten Augenblicks unterscheidet, so ist, wie man leicht sieht, $+\frac{1}{3}\theta$ der letzteren hinzuzufügen.

1. Tabelle.

Elongationszeiten	Schwingungszahl	Schwingungsdauer	Temperatur. Abgelesen	Correction	Corrigirt
h m sec		sec	°	°	°
10 54 29,93					
57 59,90	10	20,9970	79,4	— 3,06	76,34
11 1 8,60	9	20,9667	75,2	— 2,95	72,25
4 17,08	9	20,9422	71,8	— 2,83	68,97
12 38,68	24	20,9000	66,4	— 2,61	63,79
22 43,50	29	20,8559	58,8	— 2,28	56,52
31 24,12	25	20,8248	52,7	— 2,04	50,66
44 54,73	39	20,7849	46,7	— 1,78	44,92
57 22,14	36	20,7614	41,3	— 1,56	39,74
12 17 24,78	58	20,7352	36,4	— 1,36	35,04
49 9,78	92	20,7065	31,2	— 1,15	30,05
1 22 15,65	96	20,6861	27,0	— 1,00	26,00
27 25,80	15	20,6767	25,2	— 0,92	24,28

Correction der Thermometerablesungen. Die Zahlen der vierten Spalte ergeben die wahre Temperatur des Drahtes, wenn 1. die Thermometer richtig sind, 2. die Temperatur der letzteren in jedem Augenblicke dieselbe ist wie diejenige des Raumes, in welchem sie hängen. Denn die Temperatur des sehr dünnen Drahtes ist merklich diejenige seiner Umgebung; das dickere Verbindungsstück mit dem Gewicht befindet sich hinlänglich weit in dem erwärmten Raume, um die durch Wärmeleitung in dem dünnen Draht entstehende Temperaturdifferenz vernachlässigen zu können. Da endlich der Stand des oberen oder unteren Thermometers von dem Mittel aus allen in den höchsten Temperaturen nur um etwa 2°,5 differirte, so kann das Mittel ohne merklichen Fehler als die Temperatur des Drahtes angesehen werden.

Nur müssen die obigen zwei Bedingungen erfüllt seyn, oder, da sie nicht erfüllt sind, so müssen die Ablesungen deswegen corrigirt werden.

Es wurden also erstens die drei Thermometer *calibrirt* und ihre *festen Punkte bestimmt*. Daraus wurden Tabellen berechnet, welche die Correctionen auf ein richtig gehendes

Quecksilberthermometer enthielten. Die drei Tabellen, zu einer einzigen vereinigt, geben dann die Correction an dem Mittelwerth aus den drei Ablesungen.

Zweitens folgen die Thermometer wegen der ziemlich *bedeutenden Quecksilbermasse* der Temperatur des Raumes nicht so vollständig, wie es von den dünnen Drähten vorausgesetzt werden kann. Nun ist nach bekannten Gesetzen die Wärmeabgabe, also auch die Aenderung der Temperatur eines Körpers, dem Unterschiede der letzteren gegen die Temperatur der Umgebung proportional. Da in unserem Falle die Geschwindigkeit der Temperaturänderung der Thermometer für jeden Augenblick bekannt ist, so braucht offenbar das Verhältnifs nur einmal bestimmt zu werden, um den Unterschied, das heifst die Correction der Ablesung berechnen zu können. Zu dieser Bestimmung wurde ein sehr feines Thermometer benutzt, dessen cylindrisches Quecksilbergefäfs einen Durchmesser von nur etwa 3^{mm} besafs und im Ganzen weniger als 1,5 Grm. Quecksilber fafste. Von diesem wurde angenommen, dafs es der Temperatur der sich langsam abkühlenden Luft bis auf einen zu vernachlässigenden Bruchtheil folgt, und mit ihm wurden die drei Thermometer unter ähnlichen Umständen wie die bei der Messung bestehenden verglichen. Alle drei nämlich wurden in gleicher Höhe wie das feine Thermometer in dem sich allmählich abkühlenden Hohlraume des Blechgefäfses angebracht, und nun gleichzeitige Ablesungen angestellt. Aufserdem waren sie auf gewöhnliche Weise in Wasser mit einander verglichen worden.

Aus diesen von H. Grotrian ausgeführten Beobachtungen ergab sich, dafs das Mittel aus den Ablesungen an unseren drei Thermometern um $2^{\circ},02$ hinter der Temperatur des kleinen zurückblieb, wenn die Geschwindigkeit der Abkühlung 1° in 1^{min} betrug. Die Correction der Ablesungen beträgt also

$$2{,}02 \cdot \frac{d\tau}{dt},$$

unter τ die Temperatur der Thermometer und unter t die

Zeit in Minuten verstanden. Hierdurch erhalten wir die Zahlen, welche die Anwendung von Thermometern mit so wenig Quecksilber wie das obige ergeben haben würde.

Eine dritte Correction endlich rührt davon her, dafs die Quecksilbersäule der Thermometer *von dem Theilstrich Null an aufwärts eine niedere Temperatur besafs*, weil sie aus dem Apparate hervorragte. Die mittlere Temperatur der herausragenden Säule zu bestimmen giebt es bis jetzt kein einfaches Mittel. Wir nehmen an, dafs sie zu drei Theilen die Lufttemperatur und zu einem Theile die innere Temperatur des Apparates besessen habe. Die Correction der Ablesung τ beträgt also, wenn τ_0 die Zimmertemperatur bedeutet,

$$\tfrac{3}{4}\,\tau\,(\tau - \tau_0)\,.\,0{,}00016.$$

Die Richtigkeit der Correctionen 2 und 3 wurde noch durch Control-Versuche geprüft und bestätigt.

Somit sind an den Ablesungen drei Correctionen anzubringen: Die erste, welche die gewöhnlichen Thermometerfehler betrifft, ist eine Function der Temperatur; die zweite, wegen der Masse des Quecksilbers, eine Function der Geschwindigkeit der Abkühlung; die dritte endlich, wegen der aus dem Apparate herausragenden Quecksilbersäule, hängt von dem Unterschiede der äufseren und inneren Temperatur ab. Nun aber herrschten bei allen Versuchsreihen nahe dieselben Verhältnisse. Die Zimmertemperatur differirte von ihrem Mittel um höchstens 5°, und in Folge davon ist die Abkühlungsgeschwindigkeit des Apparates innerhalb zu vernachlässigender Unterschiede nur von der inneren Temperatur abhängig, wie durch die Beobachtungen selbst bestätigt wird. So konnte aus einigen Versuchsreihen die wirkliche Abkühlungsgeschwindigkeit für verschiedene Temperaturen bestimmt werden, woraus dann durch Multiplication mit 2,02 (s. v. S.) die Correction selbst als Function der Temperatur sich ergab.

Ebenfalls konnte zur Berechnung der dritten Correction in der obigen Formel im Mittel für alle Versuche $\tau_0 = 20°$ gesetzt werden.

Jetzt läfst sich das Geschäft der Correctionen dadurch sehr vereinfachen, dafs man alle drei in eine Tabelle zusammenfafst. Diese lautet dann

Ablesung	0°	10	20	30	40	50	60	70	80	90°
Correction	±0°,0[1])	−0,4	−0,7	−1,1	−1,5	−1,0	−2,3	−2,8	−3,1	−3°,2

Die Interpolation für zwischenliegende Temperaturen geschah mit Hülfe einer graphischen Darstellung dieser Tabelle. Nur in einem Falle, als der Apparat anstatt mit Dampf mit Wasser gefüllt war und die Abkühlungsgeschwindigkeit vernachlässigt werden konnte, wurden die Correctionen 1 und 3 einzeln angebracht.

Correction der beobachteten Schwingungsdauer. Wir suchen die Aenderung des Elasticitätsmodulus der Substanz, wir beobachten aber die Directionskraft des ganzen Drahtes, welcher durch die Erwärmung aufser der Elasticitätsänderung eine Ausdehnung erfährt. Da nun diese Directionskraft des ganzen Drahtes aufser von dem Elasticitätsmodulus noch von der Länge und dem Querschnitt abhängt, so mufs untersucht werden, ob und eventuell welche Correctionen der Beobachtung dadurch nothwendig werden.

Die Beantwortung dieser Frage hängt davon ab, welche Definition man für den Elasticitätsmodulus aufstellt. Es ist von Interesse, dafs bei der zuerst anzuwendenden, wohl der bequemeren, obwohl in der Praxis weniger gebräuchlichen Definition gar keine Correction anzubringen ist. Der Einfluſs der Ausdehnung nach der Länge und Breite hebt sich vollständig auf.

Bezeichnet man nämlich durch

l die Länge des Drahtes,
r den Halbmesser desselben,
m die Masse seiner Längeneinheit,
K das Trägheitsmoment des schwingenden Gewichtes,
t die Schwingungsdauer,

1) Das Verschwinden der Correction für 0° hat nur einen zufälligen Grund darin, dafs das Mittel aus den drei Eispuncten der Thermometer gerade richtig ist.

D die Directionskraft des Drahtes, d. h. das Drehungsmoment, welches er bei einem Torsionswinkel von $\frac{180}{\pi} = 57°,296$ ausübt, endlich durch

E den Torsionsmodulus der Substanz, aus welcher der Draht gebildet ist,

so wird erstens

$$D = \frac{\pi^2}{t^2} . K$$

und ferner

$$E = \frac{D . l}{g . m . r^2} = \frac{\pi^2 K}{g} \frac{l}{m r^2 t^2}.$$

Hier bedeutet g die Beschleunigung der Schwere, und der Torsionsmodul E ist die Zahl, deren Fünffaches mit g multiplicirt (nach der Poisson'schen Theorie, d. h. wenn das Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation $= \frac{1}{4}$ gesetzt wird) das Quadrat der Schallgeschwindigkeit in der Substanz ergiebt.

Wenn nun durch Temperaturänderung Elasticität und Dimensionen des Drahtes sich verändern, so ändert sich die Schwingungsdauer t. Bezeichnen wir die bei einer kleinen Temperaturänderung eintretenden Aenderungen von E, l, m, r und t durch dE, dl, dm, dr, dt, so ist nach obiger Gleichung

$$\frac{dE}{E} = \frac{dl}{l} - \frac{dm}{m} - 2\frac{dr}{r} - 2\frac{dt}{t}.$$

Vorausgesetzt, dafs der Draht nach allen Seiten eine gleich starke Ausdehnung habe, ist aber $\frac{dl}{l} = \frac{dr}{r}$. Ebenso hat man, da m die Masse der Längeneinheit bedeutet, offenbar $-\frac{dm}{m} = \frac{dl}{l} = \frac{dr}{r}$, wonach also einfach wird

$$\frac{dE}{E} = -2\frac{dt}{t}.$$

Das heifst, der Torsionsmodulus ist ohne irgend eine Correction dem reciproken Quadrate der Schwingungsdauer proportional.

Die hier zu Grunde gelegte Definition des Elasticitätsmodulus bezeichnet, wenn man sich auf die Ausdehnung bezieht, das Gewicht, welches an einen Draht, dessen *Längeneinheit die Masseneinheit besitzt*, angehängt werden müfste, um seine Länge zu verdoppeln [1]). Praktisch gebräuchlich, obwohl sehr oft unbequemer ist es, den Querschnitt statt des Gewichtes der Längeneinheit einzuführen. Dann mufs der obige Ausdruck für E noch mit der Dichtigkeit der Substanz multiplicirt werden, also kommt in $\frac{dE}{E}$ noch der cubische Ausdehnungscoëfficient 3α negativ hinzu

$$\frac{dE}{E} = -2\frac{dt}{t} - 3\alpha.$$

Eine kleine Correction tritt auf, wenn das *Trägheitsmoment des schwingenden Blei-Gewichts* durch Temperaturschwankungen sich ändert. Sie ist in der Regel bei einer Versuchsreihe unmerklich. Uebrigens wurde die Temperatur im Kasten des schwingenden Gewichtes von Zeit zu Zeit beobachtet und die Schwingungsdauer, wenn Aenderungen der Temperatur sich zeigten, corrigirt. Diefs geschieht einfach durch Multiplication der beobachteten Schwingungsdauer mit $1 - 0{,}00003 \cdot \Delta\tau$, worin 0,00003 den linearen Ausdehnungscoëfficienten des Bleies und $\Delta\tau$ die Temperaturänderung bedeutet.

Von der *Schwingungsweite* soll die Dauer von Torsionsschwingungen der Theorie nach unabhängig seyn. In der That liefs sich an den vorhandenen Beobachtungen des Messingdrahtes ein Einflufs nicht wahrnehmen. Der später zu besprechende Eisendraht jedoch, welcher direct darauf untersucht wurde, ergab eine deutliche, wenn auch sehr geringe Zunahme der Schwingungsdauer mit der Weite. Sie schien der letzteren proportional und betrug unter dieser Voraussetzung $0^{sec},000037$ oder $\frac{1}{5000000}$ der ganzen Dauer auf einen Scalentheil ($\frac{1}{7000}$ auf einen Bogengrad). Bei dem Kupferdraht lag zufällig eine Beobachtungsreihe vor, aus welcher die

1) Oder noch einfacher: Der longitudinale Elasticitätsmodul eines Drahtes ist die Länge des gleichen Drahtes, welcher das zur Verdoppelung nothwendige anzuhängende Gewicht besitzt.

Zunahme genähert berechnet werden konnte. Sie betrug $0^{sec},000015$ auf 1 Scalentheil. Mit diesen Zahlen sind die Schwingungsdauern auf unendlich kleine Schwingungen reducirt worden.

Obwohl es an sich nicht ohne Interesse ist, diese Erscheinung eingehender zu verfolgen, so lag für uns kein Grund dazu vor. Denn bei der Kleinheit der Schwingungsweiten, welche wir anwandten (höchstens 200 Scalentheile oder etwa 3°), belief sich die Correction im einzelnen Falle auf höchstens $0^{sec},005$ und compensirt sich in dem Einflusse auf das Endresultat fast vollständig.

3. Berechnung des Temperaturcoëfficienten.

Bis jetzt haben wir eine Reihe von Temperaturen mit den zugehörigen Schwingungsdauern erhalten. Aus je zwei Paaren von zusammengehörigen Werthen können wir nun die Elasticitätsänderung für 1° leicht ableiten. Wir drücken dieselbe in Theilen der ganzen Elasticität bei 0° aus. Nennen wir E_0 den Elasticitätsmodulus bei 0°, E_1 und E_2 denselben bei den Temperaturen τ_1 und τ_2, so wird die gesuchte Abnahme für 1° dargestellt durch

$$\frac{E_1 - E_2}{E_0} \cdot \frac{1}{\tau - \tau_1} = \frac{\frac{1}{t_1^2} - \frac{1}{t_2^2}}{\frac{1}{t_0^2}} \frac{1}{\tau_2 - \tau_1},$$

wenn t_1 und t_2 die Schwingungsdauern bei τ_1 und τ_2 bedeuten, deren Quadrate dem Elasticitätsmodulus umgekehrt proportional sind.

Die folgende Tabelle 2. enthält in der zweiten Spalte die aus dem Beispiele (Tab. 1) hervorgehenden Abnahmen auf 1°, wenn man nämlich in demselben je zwei benachbarte Werthe combinirt. Daneben steht in der ersten Spalte das Mittel aus den beiden Temperaturen, bei denen die Schwingungsdauern beobachtet wurden. Die Schwingungsdauer t^0 bei 0° wurde aus der graphischen Darstellung der Beobachtungen durch Verlängerung der Curve abgeleitet, was hinreichend genau ist. Sie fand sich $t_0 = 20^{sec},58$.

2. Tabelle.

Temperatur	Abn. d. El.-Modul f. 1° in Th. desselben bei 0° beob.	ber.	beob. — ber.
74°	0,00068	0,00068	± 0,00000
71	69	67	+ 2
66	75	65	+ 10
60	56	62	— 6
54	50	60	— 10
48	65	57	+ 8
42	43	55	— 12
37	53	53	± 0
33	55	51	+ 4
28	48	49	— 1
25	0,00052	0,00047	+ 0,00005

Man kann die Zahlen der zweiten Spalte betrachten als die Werthe $-\frac{1}{E_0}\frac{dE}{d\tau}$ für die Temperatur τ der ersten Spalte. Es zeigt sich hier, dafs die Beobachtungsweise schon aus den Schwingungsdauern bei zwei nur um wenige Grade differirenden Temperaturen (die gröfste Differenz ist 7°, die kleinste 2°) die Abnahme auf 1° mit ziemlicher Genauigkeit ergiebt. Zugleich sieht man, dafs diese Abnahme für den angewandten Draht in höherer Temperatur merklich gröfser ist, als in niederer.

Das Zahlengesetz der Aenderung ist aus allen Beobachtungen abzuleiten. Wir versuchen dasselbe darzustellen unter der Form

$$E = E_0(1 - a\tau - b\tau^2).$$

Offenbar würden die Gesetze der Fehlerrechnung eigentlich verlangen, dafs man alle beobachteten Werthe E oder $\frac{1}{t^2}$ für alle Temperaturen nähme und aus ihnen mit kleinsten Quadraten den Werth der Constanten E_0, a und b bestimmte. Allein das wäre, auf eine grofse Zahl von Beobachtungsreihen angewandt, eine mühsame Arbeit. Vorher aber eine Vereinigung aller an einem und demselben Draht angestellten Beobachtungen vorzunehmen ist mifslich, da die Schwingungsdauer bei derselben Tempera-

tur von einem auf den andern Tag, vielleicht durch die bedeutenden Erwärmungen selbst veranlafst, kleinen Aenderungen unterworfen zu seyn scheint.

Nun ergiebt die Differentiation obiger Gleichung

$$-\frac{1}{E_0}\frac{dE}{d\tau} = a + 2b\,\tau.$$

Der Ausdruck links bedeutet aber die Zahlen, welche in der zweiten Spalte der Tabelle enthalten sind, und setzt man diese in die Gleichung ein, so lassen sich die Zahlen a und b viel leichter berechnen.

Für den Draht unseres Beispieles ergiebt sich so mit kleinsten Quadraten

$$a = 0{,}000368 \qquad 2b = 0{,}00000425$$

womit die Zahlen der vorletzten Spalte in Tab. 2 berechnet sind. Die Uebereinstimmung ist in Anbetracht der kleinen einzelnen Temperaturdifferenzen sehr gut zu nennen. Sie tritt noch deutlicher hervor, wenn man jetzt die Schwingungsdauern selbst berechnet. Nämlich nachdem a und b bekannt sind, läfst sich leicht wiederum mit kleinsten Quadraten der wahrscheinlichste Werth der Schwingungsdauer bei 0° berechnen; er findet sich

$$t_0 = 20^{\text{sec}},5696.$$

Die hiermit berechneten Schwingungsdauern werden in der folgenden Tabelle 3 mit den beobachteten zusammengestellt. Die Differenz beläuft sich auf höchstens $\frac{1}{125}$ Secunde, woraus zugleich die Zulässigkeit der vereinfachten Rechnungsweise folgt. Die Regelmäfsigkeit im Vorzeichen der Differenzen zeigt allerdings, dafs die strenge Rechnung eine noch etwas gröfsere Uebereinstimmung erzielen liefse.

3. Tabellle.

Temperatur	Schwingungsdauer beob.	Schwingungsdauer ber.	beob. — ber.
	sec.	sec.	sec.
67°,34	20,9970	20,9986	— 0,0016
73 ,35	20,9667	20,9680	— 0,0013
68 ,97	20,9422	20,9443	— 0,0021
63 ,79	20,9000	20,9078	— 0,0078
56 ,52	20,8559	20,8592	— 0,0033
50 ,66	20,8248	20,8218	+ 0,0030
44 ,92	20,7849	20,7869	— 0,0020
39 ,74	20,7614	20,7569	+ 0,0045
35 ,04	20,7352	20,7309	+ 0,0043
30 ,05	20,7065	20,7041	+ 0,0024
26 ,00	20,6861	20,6837	+ 0,0024
24 ,28	20,6767	20,6751	+ 0,0016

4 Temperatur und Elasticitätsmodulus des Eisens, Kupfers und Messings.

In der an einem Beispiel auseinandergesetzten Weise wurden mehrere Beobachtungsreihen an einem Eisen-, einem Kupfer- und einem Messing-Draht angestellt und reducirt. Alle drei waren in harten Drähten von 0,2 bis 0,3^{mm} Durchmesser gegeben. Der Kupferdraht war aus elektrolytisch niedergeschlagenem Kupfer dargestellt. Eisen- und Messing-Draht sind die auf kleine Holzrollen aufgewickelten käuflichen Drähte.

Um die Rechnung abzukürzen, sind die Schwingungsdauern und Temperaturen jeder Reihe in Gruppen zusammengefafst worden, wobei thunlichst darauf gesehen wurde, dafs allen einzeln abgeleiteten Coëfficienten ungefähr dasselbe Gewicht zukommt. Diese bereits corrigirten Beobachtungsresultate finden sich in der folgenden Tabelle, in welcher die Römischen Ziffern die chronologische Reihenfolge der Versuchsreihen bedeuten.

4. Tabelle.

Eisen			Messing			Kupfer		
	Temp.	Schwingungs-Dauer		Temp.	Schwingungs-Dauer		Temp.	Schwingungs-Dauer
		sec.			sec.			sec.
I.	76°,34	17,6154	I.	69°,01	20,9412	I.	74°,06	12,4414
	56 ,87	17,5282		47 ,95	20,8067		47 ,96	12,3476
				28 ,85	20,7012		55 ,20	12,3696
II.	76 ,55	17,5950					40 ,80	12,3221
	55 ,75	17,5087	II.	72 ,14	20,9105		24 ,04	12,2667
	42 ,42	17,4553		48 ,78	20,7600			
	32 ,11	17,4150				II.	62 ,60	12,3852
	21 ,91	17,3679	III.	70 ,28	20,8694		22 ,05	12,2465
				49 ,11	20,7368			
III.	78 ,73	17,5920		36 ,24	20,6669	III	77 ,27	12,4303
	59 ,72	17,5130		27 ,23	20,6193		56 ,16	12,3546
	20 ,97	17,3583					40 ,79	12,3028
			IV.	50 ,05	20,7333		23 ,37	12,2413
IV.	49 ,57	17,4715		42 ,81	20,6915			
	37 ,80	17,4279		34 ,59	20,6425			
	21 ,95	17,3627						
			V.	19 ,43	20,5428			
				5 ,05	20,4737			

Werden die Zahlen ebenso behandelt wie diejenigen von Tabelle 1 des Beispieles, so entsteht die folgende Tabelle, in der die Zahlen nach den Temperaturen angeordnet sind.

5. Tabelle.

		Temperatur	Abnahme d. El. Mod. auf 1° Temp.-Zunahme in Theilen d. El. Mod. bei 0°.		beob. — ber.
			beob.	ber.	
Eisen.	IV	29°,9	0,000467	0,000454	+0,000013
	II	32 ,2	482	455	+ 27
	III	40 ,3	450	457	— 07
	IV	43 ,7	416	458	— 42
	II	43 ,9	445	458	— 13
	II	66 ,1	459	463	— 04
	I	66 ,6	494	463	+ 31
	III	69 ,2	459	464	— 05

		Temperatur	Abnahme d. El. Mod. auf 1° Temp.-Zunahme in Theilen des El. Mod. bei 0°		beob. — ber.
			beob.	ber.	
Kupfer.	III.	32°,1	0,000566	0,000538	+0,000028
	I.	32 ,4	528	538	— 10
	II.	42 ,3	542	544	— 02
	I.	48 ,0	521	547	— 26
	III.	48 ,5	531	547	— 16
	I.	61 ,0	578	554	+ 24
	III.	66 ,7	556	557	— 01
Messing.	V.	12 ,2	0,000466	0,000461	+0,000005
	III.	31 ,7	504	514	— 10
	I.	38 ,4	523	532	— 09
	IV.	38 ,7	570	533	+ 37
	III.	42 ,7	514	544	— 30
	IV.	46 ,4	556	554	+ 02
	I.	58 ,5	593	587	+ 06
	III.	59 ,7	584	590	— 06
	II.	60°,5	599	592	+ 07

Aus den beobachteten Zahlen leiten wir endlich genau wie oben die Zahlen a und b ab, und finden die Elasticitätsmoduln bei 0° durch E_0 bezeichnet, diejenigen bei der Temperatur τ

für das Eisen

$$E = E^0 (1 - 0{,}000447 . \tau - 0{,}00000012 . \tau^2)$$

für das Kupfer

$$E = E_0 (1 - 0{,}000520 . \tau - 0{,}00000028 . \tau^2)$$

für das Messing

$$E = E_0 (1 - 0{,}000428 . \tau - 0{,}00000136 . \tau^2).$$

Hiernach sind die Zahlen der fünften Spalte in Tab. 5 berechnet. Der wahrscheinliche Fehler des einzelnen aus zwei Beobachtungsgruppen abgeleiteten Werthes der Abnahme auf 1° für eine bestimmte Temperatur würde hiernach $= \pm 0{,}000014$ seyn.

Will man die andere Definition des Elasticitätsmodulus benutzen, die z. B. den Wertheim'schen Zahlen zu Grunde liegt, d. h. bezieht man sich auf den Querschnitt und nicht, wie oben geschehen ist, auf die Masse der Längeneinheit eines Drahtes, so werden die Temperaturcoëfficienten nach

der Bemerkung auf S. 491 ein wenig geändert. Die Ausdehnungscoëfficienten für 1° bei dem Eisen = 0,000012, bei dem Kupfer = 0,0000175, bei dem Messing = 0,000019 gesetzt, verwandeln sich die Factoren von r

für das Eisen in 0,000483
für das Kupfer in 0,000572
für das Messing in 0,000485.

Die Coëfficienten der quadratischen Glieder bleiben merklich ungeändert.

Aus den Resultaten unserer Versuche ist ersichtlich, dafs die mittlere Aenderung der Elasticität mit der Temperatur bei den drei untersuchten Metallen nur wenig verschieden ist. Bei einer Erwärmung von 0° auf 100° nimmt dieselbe nämlich ab,

bei dem Eisen um 4,6 resp. 5,0 Proc.
bei dem Kupfer um 5,5 » 6,0 »
bei dem Messing um 5,6 » 6,2 »

wobei sich die zweiten Zahlen auf die zweite Definition des Elasticitätsmodulus beziehen.

Vergleicht man die Aenderung der Elasticität mit dem Einflufs der Wärme auf einige andere Eigenschaften der Körper, so sieht man, dafs sie viel gröfser ist, als die körperliche Ausdehnung und die Aenderung der Lichtbrechung. Sie ist ungefähr von gleicher Ordnung mit der Aenderung des permanenten Magnetismus durch die Temperatur, sowie mit derjenigen der specifischen Wärme. Die Zunahme des galvanischen Leitungswiderstandes hingegen ist viel gröfser.

Aus dem Vorzeichen des quadratischen Gliedes folgt ferner, dafs bei allen drei Metallen die Elasticitätsänderung in höherer Temperatur gröfser ist. Während die Zunahme aber bei dem Eisen fast unmerklich und auch bei dem Kupfer gering ist, wird sie bei dem Messing sehr beträchtlich. Z. B. beträgt die Abnahme der Elastiictät auf 1° in Procenten

für das	bei 0°	bei 50°	bei 100°
Eisen	0,0447	0,0459	0,0472
Kupfer	0,0520	0,0548	0,0576
Messing	0,0428	0,0564	0,0699.

Von der anfangs hervorgehobenen sonderbaren Erscheinung eines Maximums, welches aus Wertheim's Versuchen für das Eisen folgen würde, ist jedenfalls durchaus nichts zu bemerken. Wenn also nicht entweder verschiedene Eisensorten ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen sollten, oder der longitudinale Elasticitätsmodul eine ganz andere Aenderung durch die Temperatur erfährt, als der der Torsion, so sind diese Anomalien wohl auf die Wertheim'sche Messungsmethode zurückzuführen. Bestätigt wird diese Vermuthung noch erstens durch Kupffer's Beobachtungen (vgl. unten) sowie durch einen einfach anzustellenden Collegienversuch. Wenn man nämlich von zwei Stimmgabeln, welche Schwebungen geben, die eine erwärmt, so ändert sich die Anzahl der Schwebungen in der Richtung, welche von einer Abnahme der Elasticität mit steigender Temperatur verlangt wird.

Ueber den Gegenstand dieser Abhandlung existirt noch eine Untersuchung von Kupffer[1]). Diese Arbeit scheint viel weniger bekannt geworden zu seyn, als sie verdient, denn sie enthält ein für die praktischen Bedürfnisse vielseitig werthvolles reiches Material. Kupffer's Beobachtungen beziehen sich meistens auf transversal schwingende Stäbe bei den Temperaturen von etwa $-10°$, $+15°$ und $+80°$. Leider erlauben sie trotzdem nur einen beschränkten Schluſs auf die Gesetze der Elasticitätsänderung durch die Temperatur, weil zwischen den Beobachtungen sehr lange Zwischenräme liegen, und weil aufserdem wie es scheint nicht immer dieselben Stücke benutzt sind. Endlich ist die Ausdehnung durch die Temperatur in Kupffer's Zahlenwerthen unbeachtet geblieben, was bei dem von ihm angewandten Beobachtungsverfahren zu nicht unerheblichen Fehlern Veranlassung giebt.

Einige von Kupffer's Zahlen sind durch Torsionsschwingungen erhalten. Unter diesen befinden sich die Temperaturcoëfficienten für die Elasticität eines Eisen-

1) *Mém. de l'acad. de St. Petersb.*; 6. *sér. T. VI.* 1856. *p.* 400.

(Claviersaite), eines Kupfer- und eines Messingdrahtes. Nachdem an diesen Zahlen die von der Ausdehnung der schwingenden Scheibe geforderte Correction angebracht ist, findet sich danach die Abnahme der Elasticität für 1° in Theilen der ganzen ausgedrückt

Eisen	0,00055	(a. a. O. S. 466
Kupfer	0,00082	S. 464
Messing	0,00039	S. 467.)

Werthe, welche mit den von uns gefundenen ziemlich übereinstimmen, bis auf das Kupfer, wo der Umstand, dafs wir reines Metall anwandten, den Unterschied bedingen mag.

5. Die absoluten Elasticitätsmoduli des Eisen-, Kupfer- und Messingdrahtes, aus Torsionsschwingungen und aus der Schallgeschwindigkeit bestimmt.

Um aus unseren Versuchen die absoluten Elasticitätsmoduli der Torsion zu finden, müssen die Dimensionen und Gewichte der Drähte sowie das Trägheitsmoment des schwingenden Gewichtes bekannt seyn.

Das letztere berechnet sich aus der Masse des durchbohrten Bleicylinders = 1818 Grm. und dem inneren und äufseren Halbmesser = 5,07 resp. 0,34 Cm.

$$= \frac{1818}{2}(5{,}07^2 + 0{,}34^2) = 23470 \text{ Grm. } \square^{cm}.$$

Dazu kommt das Trägheitsmoment der Verbindungsstücke nebst Spiegel, welches aus Gröfse und Gestalt derselben = 40 Grm. $\square^{cm}$ berechnet wurde. Also ist das Gesammtträgheitsmoment

$$K = 23510 \text{ Grm } \square^{cm}.$$

Aufserdem wurde bestimmt

		Eisen	Kupfer	Messing
die Länge des Drahtes	$l =$	20,80	20,75	20,80 Cm.
die Masse von 1^{cm} Länge	$m =$	0,00301	0,00655	0,00403 Gr.
die Dichtigkeit	$\Delta =$	7,82	9,00	8,41
die Schwingungsd. bei 20°	$t =$	17,35	12,23	20,55 Sec.
Hieraus berechnet sich				
der Halbmesser der Drähte	$r =$	0,0111	0,0152	0,0123 Cm.

Aus diesen Daten folgt der Torsionsmodul T nach der Formel (S. 490).

$$T = \frac{\pi^2 K}{g} \frac{l}{m r^2 t^2}$$

für das Eisen	444	Kilometer
» » Kupfer	217	»
» » Messing	190	»

Will man der in der Praxis gebräuchlichen Definition folgen und den Modul auf den Querschnitt anstatt auf die Masse der Längeneinheit beziehen, so sind diese Zahlen mit den zugehörigen Dichtigkeiten zu multipliciren, wodurch sie werden

für das Eisen	3470	$\frac{\text{Kilogramm}}{\text{Quadratmillimeter}}$
» » Kupfer	1950	»
» » Messing	1600	»

Nun wurde aufserdem die Schallgeschwindigkeit in denselben Drahtsorten gemessen, indem man dieselben in ein Weber'sches Monochord einspannte und durch Verändern der Länge die Höhe des Longitudinaltones auf Stimmgabeln abstimmte. Der Grundton des Satzes von Stimmgabeln wurde durch Vergleichung mit zwei Appunn'schen Normalstimmgabeln bestimmt.

Aus der Schallgeschwindigkeit c ergiebt sich der Elasticitätsmodul der Ausdehnung A nach der Formel

$$A = \frac{c^2}{g},$$

durch g wieder das Gewicht der Masseneinheit bezeichnet. Durch Multiplication mit der Dichtigkeit Δ kommt dann wie oben der in der Praxis gebräuchliche (auch von Wertheim gebrauchte) Werth, d. h. das Gewicht, welches an einen Draht vom Querschnitt 1 angehängt, dessen Länge verdoppeln würde.

Es wurde so gefunden

	Schallgeschw.	Elasticitätsmodulus A 1. Definition	2. Definition
Eisen	5050 Met.	2580 Kilom.	20310 $\frac{\text{Kilogrm.}}{\text{Quadr. Mllm.}}$
Kupfer	3640 »	1350 »	12140
Messing	3380 »	1170 »	9810

Wertheim giebt für Eisendraht 19445, Kupfer 12536, Messing 9000 $\frac{\text{Kilogrm.}}{\text{Quadr. Mllm.}}$.

Die gefundenen Torsionsmoduli stehen nun zu den Moduli der Ausdehnung bei allen drei Drähten sehr nahe im selben Verhältnifs, nämlich es ist

für das Eisen	$\frac{A}{T}$	5,85
» » Kupfer		6,23
» » Messing		6,15
	Mittel	6,07.

Die Abweichungen der Zahlen vom Mittel können Versuchsfehler seyn, insbesondere von der Dichtigkeitsbestimmung herrühren, bei welcher nur eine geringe Masse angewandt werden konnte, um sicher dasselbe Material zu untersuchen. Ebenso kann die Abweichung des Mittels von der ganzen Zahl 6 in diesen Fehlern begründet seyn.

Ohne auf eine nähere Untersuchung darüber einzugehen, auch ohne eine Discussion, ob auf so dünne Drähte die gebräuchliche Elasticitätstheorie anwendbar ist, oder ob Mangel an Isotropie oder Oberflächenverhältnisse diese Anwendung verbieten, wollen wir bemerken, dafs der Theorie gemäfs bekanntlich

$$\frac{A}{T} = 4(1+\mu)$$

seyn soll, wo μ das Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation bezeichnet. Durch die vergleichenden Torsions- und Längsschwingungen würde sich demnach für unsere drei Drähte nahezu derselbe Werth von μ, und zwar, $4(1+\mu)=6$ angenommen,

$$\mu = \tfrac{1}{2}$$

ergeben. Diefs ist der eine von der Theorie als möglich

betrachtete Gränzwerth, welcher einem bei der Längen-Ausdehnung ungeänderten Volumen entspräche.

Es genüge das Factum angeführt zu haben; eine weitere Verfolgung würde uns zu weit von unserem Hauptgegenstande entfernen.

II. *Ueber die Beziehungen der Meteoriten zu den irdischen Gesteinen; von C. Rammelsberg.*

Im 62. Bande der *Compt. rendus* vom J. 1866 befindet sich eine Abhandlung von Daubrée unter dem Titel:

Expériences synthétiques rélatives aux météorites; rapprochements, auxquels ces expériences conduisent, tant pour la formation de ces corps que pour celle du globe terrestre.

Der Verf. hat diese Arbeit neuerlich der d. geol. Gesellschaft mitgetheilt, und ist sie in der Zeitschrift derselben (Bd. 22, S. 415), von Hrn. Hauchecorne übersetzt, abgedruckt.

Jeder Schritt, den wir in der Kenntnifs der Meteoriten vorwärts machen, ist gleichsam eine neue Aufforderung, diese kosmischen Gesteine mit den irdischen zu vergleichen, ihre Analogien aufzusuchen und gewisse Ideen über die materielle Natur der Körper des Sonnensystems daran zu knüpfen.

Daubrée hat sich bemüht, die Meteoriten künstlich nachzubilden. An und für sich würde diese Aufgabe keine Schwierigkeiten darbieten, wenn wir die Mineralien, aus welchen die einzelnen meteorischen Gebirgsarten bestehen, vollständig kennten, was freilich nicht ganz der Fall ist. Wenn schon die Anzahl der Mineralien, welche an der Bildung unserer Gesteine theilnehmen, eine ganz beschränkte ist, so ist sie, wie es den Anschein hat, allerdings noch

geringer für die Meteoriten, weil hier die Feldspathe (bis auf den Anorthit), die Glimmer, Leucit, Nephelin, Granat und der Quarz, so weit unsere Erfahrung reicht, fehlen. In der That sind nur *drei* Silikate in der Mischung der Meteoriten bis jetzt mit Sicherheit nachgewiesen: der Anorthit, der Olivin und der Augit, von denen jene die Singulosilikate, der letztere die Bisilikate repräsentirt. Augit und Olivin aber lassen sich künstlich leicht darstellen, sie erzeugen sich bei vielen hüttenmännischen Schmelzprocessen, und zwar oft in deutlichen Krystallen.

Ein meteorisches oder terrestrisches Gestein, welches aus einem von ihnen oder aus einem Gemenge beider bestände, wird sich mithin selbstverständlich jederzeit darstellen lassen, aber derartige Versuche würden keine neuen Thatsachen ergeben. Es konnten also eigentlich blos diejenigen Meteoriten, welche aufser den Silikaten metallisches Eisen enthalten, Gegenstand synthetischer Versuche seyn.

Gleichsam um einen Maafsstab für derartige Versuche zu gewinnen, hat Daubrée eine gewisse Anzahl von Meteoriten in starker Hitze geschmolzen. Die Resultate sind für die Kenntnifs derselben an sich von nicht geringem Interesse, wenn man nur nicht vergifst, dafs die Operation den ursprünglichen Bestand verändern kann. Diefs liegt in der Wirkung des Materials der Gefäfse und der reducirenden oder oxydirenden Gase der Feuerung.

Bekanntlich verdanken wir Klaproth eine grofse Reihe Schmelzversuche an Mineralien in Thon- und Kohlentiegeln. Alle eisenhaltigen zeigten eine Reduction von Eisen; oft mögen der Thon und das flüssige Silikat sich gegenseitig aufgelöst haben. Deshalb hat Ebelmen zuerst Platingefäfse angewendet, aber selbst dann läfst sich die Einwirkung der Ofengase nicht ganz vermeiden.

Daubrée schmolz *Chondrite*. Er erhielt in allen Fällen eine mit Eisenkörnern gemengte krystallinische und krystallisirte Masse, und diese liefs zwei Silikate erkennen, nämlich *Olivin* in bestimmbaren Krystallen und sodann ein fast eisenfreies Magnesiabisilikat, d. h. *Enstatit* in rektangulären

Prismen mit faserigem Blätterbruch. Er fügt hinzu, die chemische Untersuchung habe dieſs bestätigt. Meist herrscht der Enstatit vor.

Die durch Schmelzung nachgewiesene Gegenwart des Olivins in den Chondriten ist keine neue Thatsache, denn dieses Mineral ist in vielen durch Beobachtung, in allen durch die Analyse längst erkannt. Dagegen nimmt das Bisilikat unser Interesse in hohem Grade in Anspruch.

Wenn aus einem Chondrit durch Behandlung mit Säuren das Meteoreisen, das Eisenoxydul und die Magnesia des Olivins entfernt sind, wenn man den Rest mittelst einer alkalischen Lauge von der abgeschiedenen Kieselsäure des letzteren befreit hat, so bleibt ein unzersetzbarer Theil, ein Silikat, dessen Menge der des Olivins gleich, oder etwas gröſser oder geringer ist. Er enthält im allgemeinen 50 bis 60 Proc. Kieselsäure, von Basen besonders Magnesia und Eisenoxydul, meist etwas Kalk, wenig Alkali, und 1 bis 6 Proc., selten mehr Thonerde. Die Natur der Analyse bringt es mit sich, daſs das wahre Verhältniſs seiner Bestandtheile nicht immer mit Genauigkeit erhalten wird. Deshalb darf man auch nicht die erlangten Zahlen zur Basis einer Rechnung machen, und, wie dieſs früher oft und von mir selbst geschah, aus den Alkalien und der Thonerde einen Kalknatronfeldspath (Labrador oder Oligoklas) berechnen. Man darf dieſs um so weniger, als die Alkalien in gewissen Gliedern der Augitgruppe, meinen eigenen Erfahrungen zufolge, eine wesentliche Rolle spielen. Ich erinnere an Akmit, Aegirin, Arfvedsonit, an die gewöhnlichen thonerdehaltigen Hornblenden, den Diopsid von Pitkäranta, den Augit vom Laacher See und Kaiserstuhl, besonders aber an den meteorischen Enstatit und den Diopsid von Busti. In allen diesen Bisilikaten ist Natron oder Natron und Kali nachgewiesen. Andererseits ist die Thonerde ein wesentlicher Bestandtheil sehr vieler Augite und Hornblenden, auch hellgefärbter und durchsichtigen (Broncite und Diopside).

Es soll an einem anderen Orte gezeigt werden, daſs die chemische Untersuchung der Chondrite in vielen Fällen

ganz einfach zu dem Schlufs führt, ihre Silikate seyen lediglich das Singulosilikat und das Bisilikat von Magnesium und Eisen, d. h. Olivin und Broncit (dieser in der Regel alkali- und thonerdehaltig), und dafs Chondrit und Mesosiderit mineralogisch dasselbe seyen, hier ist nur darauf aufmerksam zu machen, dafs Daubrée's Schmelzversuche an Chondriten auch nur auf diese beiden Mineralien geführt haben.

Er bezeichnet aber das Bisilikat als Enstatit, und sagt, es sey fast eisenfrei. Da nun der unzersetzbare Theil der Silikate nach den bekannten Analysen 7 bis 21 Proc. Eisenoxydul enthält, so wird die Frage erlaubt seyn, wo dieſs bei der Schmelzung geblieben ist. Ich glaube annehmen zu dürfen, dafs aus beiden Silikaten FeO reducirt wird; dadurch konnte sich Olivin in Enstatit verwandeln:

$$\left.\begin{matrix} Mg^2\,SiO^4 \\ Fe^2\,SiO^4 \end{matrix}\right\} - 2FeO = 2Mg\,SiO^3.$$

Bei einem Ueberschufs von $Mg^2\,SiO^4$, wie es im Olivin der Fall ist, kann ferner aus Broncit durch Verlust an FeO und Reaction des Restes auf jenes Singulosilikat gleichfalls Enstatit entstehen:

$$\left.\begin{matrix} Mg\,SiO^3 \\ Fe\,SiO^3 \end{matrix}\right\} + Mg^2\,SiO^4 - FeO = 3Mg\,SiO^3.$$

Es wird daher die Aufgabe seyn, einen Chondrit von bekannter Zusammensetzung zu schmelzen, und die Menge des metallischen Eisens, sowie das Verhältnifs beider Silikate, event. ihre Zusammensetzung zu bestimmen, worüber ich mir spätere Mittheilungen vorbehalte.

Daubrée beobachtete regelmäfsige Verwachsungen der Krystalle des Olivins und Enstatits, was an die Morphotropie erinnert, welche, wie mir scheint, zwischen ihnen stattfindet.

Wenn Daubrée in den geschmolzenen Chondriten von Chantonnay, Chateau-Renard und Ensisheim keinen Olivin fand, während die Analysen einen sehr bedeutenden Gehalt daran erweisen, so mag dieſs eine Folge der zuvor erwähnten Umwandlung des Olivins in Enstatit seyn.

Daubrée spricht von einem Thonerdesilikat, welches

nicht zu den Silikaten gehöre, sondern in ihren Krystallen versteckt sey, eine seltsame ungegründete Behauptung, wenn man an den Thonerdegehalt der Augite sich erinnert.

Ganz anders verhalten sich die *Eukrite* beim Schmelzen. Sie liefern glasige Massen.

Dafs der Olivin (z. B. aus Basalt) beim Schmelzen seinen krystallinischen Zustand behält, war schon früher bekannt; dafs er auf Zusatz von Kieselsäure sich in krystallisirtes Bisilikat verwandelt, ist leicht begreiflich. Dafs er im Kohlentiegel einen nickelhaltigen Eisenregulus liefert (wobei nothwendig Bisilikat entstehen mufs), entspricht gleichfalls älteren Erfahrungen. Daubrée hat auch die reducirende Wirkung des Wasserstoffs auf den Olivin untersucht.

Ferner hat Daubrée *Serpentin* für sich sowohl als mit Zusatz von Kieselsäure geschmolzen, und in beiden Fällen Olivin und Enstatit erhalten. Dieſs ist leicht erklärlich, da der Serpentin, abgesehen vom Wasser, gleichsam aus Singulo- und Bisilikat besteht, sich also in beide spalten kann.

$$\text{Serpentin} = 3\,MgO + 2\,SiO^3 = \begin{cases} 2\,MgO + SiO^2 = \text{Olivin} \\ MgO + SiO^2 = \text{Enstatit} \end{cases}$$

Es ist also evident, dafs durch partielle Reduction des eisenhaltigen Singulosilikats ein Gemenge von Singulo- und Bisilikat und von metallischem Eisen entsteht, und wenn man Graham's Auffindung von Wasserstoff in Meteoreisen hinzugefügt, so läfst sich die Bildung solcher Massen, wie es die Chondrite sind, erklären, wenn man auch zugeben mufs, dafs die Eukrite, überhaupt die eisenfreien Meteoriten, unter anderen Bedingungen entstanden seyn müssen, da schon ihr Magnetkies mit Wasserstoff und höheren T. unvereinbar ist.

Die in den Meteoriten so vielfach wiederkehrende Association des Singulo- und Bisilikats, des Olivins und Augits (letzterer als eigentlicher oder Kalkaugit = Diopsid, als Enstatit und Broncit), von Chromeisenerz fast immer begleitet, hat in dem *Olivinfels* ein sehr interessantes Analogon.

Der Olivinfels wurde zuerst vom Lac de Lherz in den Pyrenäen bekannt, und trägt auch wohl heute noch den Namen Lherzolith. Damour zeigte 1862, dafs es ein Gemenge von Olivin, Broncit, Diopsid und Chromeisenerz (Picotit) ist, und gab die Zusammensetzung der Gemengtheile an. Neuerlich hat Zirkel [1]) die geognostischen Verhältnisse dieses Vorkommens beschrieben, wonach es an die Nähe des Granits gebunden zu seyn scheint.

Sodann kennt man den Olivinfels von der Seefeldalp im Ultenthal Tyrols, welcher den krystallinischen Schiefern anzugehören scheint. Nach F. Sandberger [2]) ist es ein sehr grobkörniges Gemenge, in welchem aufser jenen vier Mineralien auch Pyrop und Magnetkies vorkommen. Nur der Broncit ist bisher untersucht, und zwar von Köhler und Regnault.

Ferner erwähnt Sandberger den Olivinfels von Conradsreuth bei Hof im Fichtelgebirge, dem jedoch der Diopsid fehlt, wogegen Chlorit vorhanden ist.

Grofses Interesse erregte das 1859 von Hochstetter entdeckte Vorkommen des Olivinfelses in Neu Seeland, (Dun Mountain bei Nelson), zum Theil Olivinmasse, in welcher Sandberger Diopsid, weifsen Enstatit und Chromeisenerz nachgewiesen hat. Das Gestein steht mit Serpentin (d. h. umgewandelten Olivin) und mit Gabbro in Berührung Der Olivin ist von Reuter analysirt.

Der Serpentin von Baldissero in Pirmont ist offenbar aus Olivinfels entstanden, dessen Olivin umgewandelt ist. Nach Daubrée enthält er Broncit, Diopsid und Chromeisenerz (Picotit).

Hieran reihen sich nun die Einschlüsse von Olivinfels in jüngeren eruptiven Gesteinen, besonders in Basalten.

Längst bekannt sind die Olivin-Bomben von Dreiser Weiher, aus hellem Olivin, braunem Broncit, grünem Diopsid und Chromeisenerz bestehend [3]); dann beschrieb Sand-

1) Zeitschr. d. geolog. Gesell. 19, 138.
2) Jahrb. d. Min. 1866, 385.
3) S. den folgenden Aufsatz.

berger den grofskörnigen Olivinfels von Naurod bei Wiesbaden; längst schon analysirte Köhler den Broncit aus dem Olivin des Basalts vom Stempel bei Marburg. Der des Ostheimer Hügels bei Hofheim in Baiern ist vorherrschend grauer Broncit, worin Olivinkörner und Chromeisenerz liegen.

Aber die Mineralien des Olivinfelses finden sich überhaupt in der Masse vieler Basalte, und zwar nicht blos der Olivin, von dem diefs ja längst bekannt ist, sondern auch der Diopsid, dessen Chromgehalt Sandberger entdeckt hat. Nach diesem Forscher kommt er vor in dem Basalt von Weilburg und Welschneudorf in Nassau, vom Habichtswald (Dörnberg, Ahnegraben) bei Cassel, im Vogelsberg, bei Würzburg, Brückenau, Kemnath, Bullenreuth und vom Hornberg in Baden. In allen kommt auch das als Picotit bezeichnete Chromeisenerz vor, welches zuweilen mit Magneteisen verwechselt zu seyn scheint.

Auch unter den Trachytgesteinen des Laacher Sees giebt es olivinreiche Massen, welche Wolff näher beschrieben hat [1]). Es ist vorherrschend körniger Olivin, mit schwarzem oder braunem *Glimmer* gemengt, aber auch Diopsid und Picotit sind vorhanden; dagegen fehlt der Broncit, so dafs Wolff die Frage aufwirft, ob der Glimmer nicht aus Broncit entstanden sey, zumal das Gestein Zeichen der Verwitterung an sich trägt. In der That hat sich später in einer glimmerreichen Sanidinbombe schön krystallisirter Broncit gefunden [2]). so dafs also die Gemengtheile des Olivinfelses in dem Trachyt der Vordereifel gleichfalls vorhanden sind.

Aber gleichwie im Basalt diese Mineralien theils im Gemenge, in gröfseren Massen ausgeschieden, theils für sich im Gestein vertheilt vorkommen, so auch hier. Wolff hat gezeigt, dafs der Laacher Trachyt zahlreiche Körner von Olivin enthält [3]).

1) Zeitschr. d. geol. Gesell. 19, 465.

2) Pogg. Ann. 138, 529.

3) Olivin kommt im Trachyt von Cumae und von Ischia vor; den

Am Vesuv finden wir Olivin in älteren und neueren Laven, in sogenannten Auswürflingen mit Augit und Glimmer, und der Sand am Meeresstrande ist reich an Olivingeschieben. Auch Olivin und schwarzem Spinell, gleichsam einem Vertreter des Picotits, begegnet man zuweilen.

Roth bemerkt in seiner Abhandlung über den Serpentin [1]), der Olivin gehe durch alle plutonischen Gesteine hindurch, von den krystallinischen Schiefern bis zu den Eruptivmassen der Tertiärperiode, und es ist jetzt wohl eine erwiesene Thatsache, dafs Olivin und Augit das Hauptmaterial für die Bildung der Serpentine geliefert haben, welche den krystallinischen Schiefern, dem Gabbro usw. angehören.

Im J. 1853 hatte Gutberlet die Ansicht ausgesprochen, der Olivinfels der Basalte sey ein fremder Einschlufs, er sey von seiner ursprünglichen Lagerstätte losgerissen und eingehüllt, ebenso wie granitische Massen, krystallinische Schiefer und andere ältere plutonische Gesteine. Gutberlet glaubte, der Olivinfels sey in einer gröfseren Tiefe verbreitet, und nur durch eruptive Massen in die Höhe gebracht. Sandberger neigt sich dieser Anschauung zu, wonach der in der Basaltmasse eingesprengte Olivin ihr angehöre, der Olivinfels aber ihr fremd, und, schon fertig gebildet, von ihr eingeschlossen und in die Höhe gebracht wäre.

Gegen diese Ansicht einer zweifachen Natur der Olivinbildung im Basalt lassen sich indessen gewichtige Gründe anführen, zunächst das in der Basaltmasse gesonderte Vorkommen der einzelnen in den Olivinfelsausscheidungen zusammen auftretenden Mineralien. Roth erinnert daran, dafs die älteren Eruptivgesteine niemals Olivinfels aus der Tiefe heraufgebracht haben, und dafs die auf dem nämlichen Kraterrand der Eifel sich findenden Auswürflinge (Bomben) von Olivinfels, Sanidin, Glimmer, Augit, ganz mit derselben

krystallisirten Olivin in mexikanischem Obsidian beschrieb vor langer Zeit schon G. Rose.

1) Abh. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1869.

Hülle umkleidet, doch sicher gleichzeitig und gleichartig entstanden sind.

Daubrée hat Gutberlet's Hypothese wieder aufgenommen. Er denkt sich unter der granitischen Rinde der Erde eine basische, schwerere Silikatmasse, d. h. Olivin, und glaubt, derselbe würde an der Oberfläche noch weit häufiger sein, wenn er nicht beim Aufsteigen durch säurereichere Gesteine in Augit (Bisilikat) verwandelt wäre. Er stellt die Zunahme der Dichte der granitischen, augitischen und Olivingesteine in Parallele mit derjenigen der Eukrite, Chondrite, Mesosiderite, Pallasite und Meteoreisen, man sieht also, er kommt auf Gutberlet's Bild zurück, die Erdkugel als einen Meteoriten zu betrachten, dessen innere Massen allein reine Producte der Schmelzung seyen, während die Granitgesteine mit ihrem Quarz, ihren Feldspathen, Glimmern, Turmalinen, die beim Schmelzen sich entweder in Gläser verwandeln oder chemisch verändern, nicht das einfache Resultat einer Schmelzung seyn können.

Er verkennt nicht, dafs das metallische Eisen der Meteoriten in den terrestrischen Gesteinen fehlt, dafs dafür Magneteisen die Silikate begleitet, aber es scheint ihm nicht unglaublich, dafs das Eisen in der Tiefe vorhanden, dafs durch Oxydation den Gesteinen bei ihrem Aufsteigen der meteorische Charakter ihnen entzogen sey, und er erinnert daran, dafs das Platin, welches ja bekanntlich die einzige Legirung des Eisens ist, welche wir kennen, durch sein Vorkommen mit Chromeisenerz und Serpentin, d. h. ursprünglichem Olivin, solchen Ideen zu Statten komme.

III. *Ueber den Olivinfels vom Dreiser Weiher; von C. Rammelsberg.*

Die Untersuchung von Meteoriten veranlafste den Wunsch, die Gemengtheile des Olivinfelses mit denen jener kosmischen Substanzen vergleichen zu können. Bisher hatten wir nur *eine* hierauf bezügliche Arbeit, nämlich diejenige Damour's über den Olivinfels (Lherzolith) von Vicdessos in den Pyrenäen, dessen geognostische Verhältnisse neuerlich von Zirkel eingehend geschildert wurden [1]). Es fehlte an einer speciellen Untersuchung der Gemengtheile des Olivinfelses der Basalte, von dem wir in den kugelförmigen Massen am Rande des *Dreiser Weihers* in der Eifel ein so schönes Beispiel haben.

Es ist das Verdienst Sandberger's, nachgewiesen zu haben, dafs das Gestein aus denselben Mineralien besteht, wie das der Pyrenäen, wie denn überhaupt Derselbe über das Vorkommen dieser merkwürdigen Gebirgsart viele neue und interessante Mittheilungen gemacht hat [2]).

Der Olivinfels besteht aus Olivin, Broncit, Diopsid und Chromeisenerz (Picotit). Der Olivin herrscht vor, der Broncit folgt ihm zunächst, wenigstens gilt dieſs für das Gestein der Eifel, von dem hier speciell die Rede ist.

I. Olivin.

Die hellgelben, theilweise fast farblosen Körner haben ein V. G. = 3,36 [3]). Von ihm besitzen wir bereits eine frühere Analyse von Kjerulf [4]). Ich reihe daran eine in meinem Laboratorium von Philipp ausgeführte, und stelle den Olivin aus dem Olivinfels von Lherz (Damour) und den aus dem O. von Dun Mountain, Nelson, Neuseeland (Reuter) daneben.

1) Zeitschr. d. geol. Gesell. 19, 138.
2) Jahrb. f. Min. 1865, 449. 1866, 385.
3) Lherz = 3,38 Damour.
4) Bischof Geologie 2, 1495.

	1. Dreiser Weiher		2. Lherz	3. Neuseeland
	a.	*b.*		
	Kjerulf	Philipp	Damour	Reuter
Kieselsäure	42,21	41,25	40,59	42,80
Magnesia	49,29	48,85	43,13	47,38
Eisenoxydul	8,03	9,90	13,73	9,40
Manganoxydul	—	—	1,60	—
Thonerde	0,18	—	—	—
Chromoxyd	0,004	—	—	—
Glühverlust	0,12	—	—	0,57
	99,834	100	99,05	100,15.

Die Sauerstoffverhältnisse sind hier:

	1. *a.*	1. *b.*	2.	3.
SiO^2	22,51	22,00	21,65	22,83
MgO	19,72	19,54	17,25	18,95
FeO(Mn)	1,78	2,20	3,40	2,09.

Also

$$SiO^2 : RO$$
$$1^a = 1 : 0{,}96$$
$$1^b = 1 : 0{,}99$$
$$2 = 1 : 0{,}95$$
$$3 = 1 : 0{,}92.$$

Das Atomverhältnifs Fe(Mn) : Mg ist in

$$1^a = 1 : 11{,}1$$
$$1^b = 1 : 9$$
$$2 = 1 : 5$$
$$3 = 1 : 9.$$

Also Olivin

Dreiser Weiher
Neuseeland

$$\left.\begin{matrix} Fe^2\ Si O^4 \\ 9\,Mg^2\ Si O^4 \end{matrix}\right\}$$

10 Si	= 280	= SiO^2	40,98
18 Mg	= 432	MgO	49,18
2 Fe	= 112	FeO	9,84
40 O	= 640		100.
	1464		

Lherz.

$$\left\{\begin{matrix} Fe^2\ Si\,O^4 \\ 5\,Mg^2\ Si\,O^4 \end{matrix}\right\}$$

6 Si	= 168 =	$Si\,O^3$	39,82
10 Mg	= 240	Mg O	44,25
2 Fe	= 113	Fe O	15,93
24 O	= 384		100.
	904		

II. Broncit.

Die Körner des Broncits treten durch ihre dunkle bräunliche Färbung hervor; sie sind jedoch vollkommen durchsichtig mit gelber ins grünliche fallender Farbe, und erinnern weit mehr an den meteorischen Broncit aus den Steinen von Manegaum und von Shalka, aus dem Mesosiderit von Hainholz oder den Pallasit von Breitenbach, als an den im Serpentin vorkommenden und niemals ganz unzersetzten Broncit, denn unter den terrestrischen Vorkommen ist nur der krystallisirte braune durchsichtige Broncit vom Laacher See (Rath's Amblystegit) dem meteorischen ähnlich. Aber der Broncit vom Dreiser Weiher bietet gleichfalls Krystallflächen dar, an denen G. Rose die Augitform nachgewiesen hat [1]), wie Des Cloizeaux an dem von Lherz. Dieser Forscher hat bekanntlich aus dem optischen Verhalten des Broncits längst den Schluſs gezogen, daſs er, gleich dem Enstatit und Hypersthen, obwohl geometrisch isomorph dem zwei- und eingliedrigen Augit, zweigliedrig seyn müsse, was durch V. von Lang an dem meteorischen und durch Rath an dem terrestrischen in ausgezeichneter Art bestätigt worden ist.

Auch der Broncit aus dem Olivinfels vom Dreiser Weiher ist schon früher von Kjerulf untersucht worden. Auch ich habe zwei Analysen desselben ausgeführt.

V. G = 3,308 nach meiner Wägung [2]).

1) Auch ich habe das Augitprisma p und die Hexaidfläche a beobachtet und $a : p = 133° 30'$ gefunden.

2) Lherz = 3,27 Damour.

	Dreiser Weiher 1. Kjerulf[1])	2. *a.* Rg.	2. *b.* Rg.	3, Lherz. Damour
Kieselsäure	55,75	52,33	53,15	54,76
Thonerde	4,02	5,23	5,00	4,90
Chromoxyd	1,05	—	0,14	—
Magnesia	26,42	30,95	31,82	30,22
Eisenoxydul	5,45	7,17	6,44	9,35
Kalk	4,35	3,25	2,73	—
Glühverlust	0,42	—	—	—
	97,46	98,93	99,28[2])	99,23.

2*a* nach Abzug von 2,1 Proc. Chromeisenerz, welches beim Schmelzen mit kohlensaurem Alkali nicht zersetzt war und in der Kieselsäure sich vorfand.

	Sauerstoff 1.	2*a*	2*b*	3.
Si O^2	29,78	27,91	28,35	29,20
Al O^3	1,88	2,45	2,34	2,29
Cr O^3	0,33	—	0,04	—
Mg O	10,57	12,38	12,73	12,09
Fe O	1,21	1,60	1,43	2,08
Ca O	1,24	0,93	0,78	—

Hiernach ist der Sauerstoff von

	AlO^3 : RO (CrO^3)	RO : SiO^2
1.	1 : 6	1 : 2,28
2*a*.	1 : 6,1	1 : 1,87
2*b*.	1 : 6,3	1 : 1,90
3.	1 : 6,3	1 : 2,06.

Ferner sind die At. von

	Ca : Fe : Mg	Fe : Mg (Ca)
1.	1 : 1,0 : 8,5	1 : 9,5
2*a*.	1 : 1,7 : 13,3	1 : 8,4
2*b*.	1 : 2 : 16,3	1 : 9
3.	1 : 6	1 : 6.

1) Sandberger citirt diese Analyse irrthümlich als die des Diopsids.
2) Und 0,72 Chromeisenerz.

Der Broncit beider Gesteine ist mithin übereinstimmend

$$18\,R\,Si\,O^3 \Big\} \\ Al\,O^3 \Big\}$$

und auch der krystallisirte vom Laacher See mit 5 Proc. Thonerde entspricht dieser Formel.

Wird die kleine Menge Ca dem Mg hinzugerechnet, so ist das Silikat unseres Broncits

$$\Big\{ \begin{matrix} Fe\,Si\,O^3 \Big\} \\ 9\,Mg\,Si\,O^3 \Big\} \end{matrix}$$

während das des Lherzoliths

$$\Big\{ \begin{matrix} Fe\,Si\,O^3 \Big\} \\ 6\,Mg\,Si\,O^3 \Big\} \end{matrix}$$

ist.

III. Diopsid.

Die in dem Olivin des Dreiser Weihers mehr zurücktretenden Körner dieses Gemengtheils zeichnen sich durch eine grüne oder blaugrüne Farbe aus, und da sie Chrom enthalten, sind sie als Chromdiopsid bezeichnet worden.

Mit meiner Analyse sey die desselben Gemengtheils aus dem Lherzolith (V. G. = 3,28) verglichen.

	Rg.	Damour
Kieselsäure	49,71	53,63
Thonerde	7,42	4,07
Chromoxyd	2,61	1,30
Magnesia	17,84	12,48
Kalk	17,39	20,37
Eisenoxydul	5,03	8,52
	100.	100,37.

	Sauerstoff	
	Rg.	Damour
$Si\,O^2$	26,51	28,60
$Al\,O^3$	3,47	1,90
$Cr\,O^3$	0,82	0,41
$Mg\,O$	7,13	4,99
$Ca\,O$	4,97	5,82
$Fe\,O$	1,12	1,89

Oder

	$RO^3 : RO$	$RO : SiO^3$
Rg.	1 : 3,1	1 : 2,00
D.	1 : 5,5	1 : 2,25.

Ferner sind die Atome von

Fe : Ca : Mg

Rg. = 1 : 4,4 : 6,37 oder nahe = 1 : 4 : 6

D. = 1 : 3,1 : 2,7 » » = 1 : 3 : 3.

Folgende Formeln drücken annähernd diese Verhältnisse aus

Dreiser Weiher

$$\left\{\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}Fe\,Si\,O^3\\6\,Ma\,Si\,O^3\\4\,Cg\,Si\,O^3\end{matrix}\right\}\\ \left\{\begin{matrix}Al\\Cr\end{matrix}\right\}O^3\end{matrix}\right\}$$

Lherz.

$$\left\{\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}Fe\,Si\,O^3\\3\,Ca\,Si\,O^3\\3\,Mg\,Si\,O^3\end{matrix}\right\}\\ 2\left\{\begin{matrix}Al\\Cr\end{matrix}\right\}O^3\end{matrix}\right\}$$

IV. Chromeisenerz.

Von diesem Gemengtheil habe ich aus Mangel an Substanz keine Untersuchung machen können. Ich stelle hier blos die vorhandenen Analysen zusammen:

1. Lherz. V. G. 4,08. Damour.

2. Ostheimer Hügel bei Hofheim in Unterfranken. Aus Olivinfels des Basalts. Hilger.

3. Von Dun Mountain, Neuseeland. V. G. 4,115. Petersen.

	1.	2.	3.	3a.
Thonerde	56,0	53,93	12,13	12,13
Chromoxyd	8,0	7,23	55,54	55,54
Eisenoxyd	—	11,40	—	6,60
Eisenoxydul (Mn)	24,9	3,85	18,47	12,51
Magnesia	10,3	23,59	14,08	14,08
	99,2	100	100,22	100,87.

3*a* ist die Berechnung nach der Spinellformel RRO^4.

In diesen Chromeisenerzen ist folglich

Fe	: Mg	Fe	: Cr : Al
1 = 1,33	: 1		1 : 10,4
2 = 1	: 11	1,5	: 1 : 11
3 = 1	: 2	1	: 9 : 3

Die Abänderungen aus dem Olivinfels der Pyrenäen und des Basalts von Hochheim sind ärmer an Chrom als alle übrigen. Wenn die erste als *Picotit* bezeichnet wird, so sieht man doch, dafs die zweite viel reicher an Mg ist, also nicht ident mit jener. Die dritte Abänderung aus Neuseeland nähert sich einigermafsen dem derben Chromeisenerz von Baltimore.

Meine Versuche an dem Olivinfels vom Dreiser Weiher wurden veranlafst durch Analysen von *Meteoriten*. Ich wollte prüfen, in wiefern die Behandlung eines Gemenges von Olivin- und Augitsubstanz mit Säuren zu deren Trennung geeignet ist, und hatte hier durch die Analyse der einzeln auszulesenden Gemengtheile eine Controle, die bei den Meteoriten nicht möglich ist.

Deshalb wurde eine gröfsere Menge des ganzen Gesteins als feines Pulver mit Chlorwasserstoffsäure im Wasserbade bis zur Trockne verdampft und dann in bekannter Art weiter behandelt.

Zersetzbarer Theil	Kieselsäure	27,41	68,50 =	40,02
	Magnesia	34,24		49,98
	Eisenoxydul	6,85		10,00
				100.
Unzersetzbarer Theil	Kieselsäure	15,57	29,69 =	52,45
	Thonerde (Cr)	1,74		5,86
	Magnesia	8,35		28,12
	Kalk	2,29		7,71
	Eisenoxydul	1,74		5,86
	Chromeisenerz	100,		100.
		99,19.		

Was den zersetzbaren Theil, den Olivin, betrifft, so sieht man, dafs er ebenso wie der ausgelesene, für sich analysirte beschaffen ist. Der Sauerstoff der procentischen Bestandtheile:

Mg O	20,0	Si O^3	21,34
Fe O	2,2		
	22,2		

erweist ihn als

$$Fe^2 Si O^4$$
$$9 Mg^2 Si O^4.$$

Nur eine Spur Kalk, die sich in dem sauren Auszug fand, beweist, dafs die Augitsubstanz kaum angegriffen wurde.

IV. *Ueber neue Schwefelsalze;* *von R. Schneider.*

(Fünfte Abhandlung.) [1])

21. Natrium-Sulfopalladat und Zweifach-Schwefelpalladium.

Wird 1 Theil gelbes Chlorpalladammonium (oder $\frac{1}{2}$ Theil Einfach-Schwefelpalladium) mit 12 Theilen trockner Soda und 12 Theilen Schwefel 10 Minuten lang über der Gebläselampe bei heller Rothgluth zusammengeschmolzen, so resultirt eine rothbraune homogene Schmelze, die sich (bis auf Spuren eines aus lichtgrauen, metallglänzenden, zarten Nädelchen bestehenden Krystallpulvers) mit tiefbrauner Farbe klar in Wasser auflöst. Diese Lösung giebt auf Zusatz von Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction einen lichtchocoladenbraunen Niederschlag, der — abgesehen von in bedeutender Quantität beigemengtem Schwefel — wesentlich aus Zweifach-Schwefelpalladium besteht. (Siehe darüber weiter unten.)

1) Vierte Abhandlung s. diese Ann. Bd. 139, S. 661 bis 670.

Hierdurch schien angedeutet, dafs das Zweifach-Schwefelpalladium sich gleich dem Zweifach-Schwefelplatin und Zweifach-Schwefeliridium nach Art einer Sulfosäure verhält und dafs es wahre Schwefelsalze (Sulfopalladate) zu bilden vermag. In der That lassen sich solche Sulfopalladate unter geeigneten Bedingungen in fester Form gewinnen; einige können sogar, wie sich aus Folgendem ergeben wird, im krystallisirten Zustande erhalten werden.

Schmilzt man nämlich einen Theil gelbes Chlorpalladammonium (oder auch $\frac{1}{2}$ Theil Einfach-Schwefelpalladium) mit nur 6 Theilen trockner Soda und 6 Theilen Schwefel in der oben angedeuteten Weise zusammen, so erhält man eine Schmelze, die sich nach dem Erkalten mit zahllosen dünnen Nadeln von brauner Farbe erfüllt zeigt.

Leider gelingt es nicht oder doch nur äufserst schwierig und unvollkommen, diese Krystallchen im reinen Zustande abzuscheiden, da sie wie die übrigen Bestandtheile der Schmelze im Wasser löslich sind. Läfst man absoluten Alkohol, worin sie unlöslich sind, auf die zu grobem Pulver zerdrückte Schmelze einwirken, so löst sich darin zwar das Natriumpolysulfuret, nicht aber das Natriumsulfat, das in der Schmelze stets in gröfserer Menge enthalten ist. Versucht man zur Entfernung dieses letzteren Salzes wasserhaltigen Weingeist anzuwenden, so stöfst man gleichfalls auf grofse Schwierigkeiten, da dieser bei einer Stärke, bei der er die Palladium-Verbindung noch nicht angreift, das Natriumsulfat so langsam und träge löst, dafs zur völligen Fortschaffung desselben geraume Zeit erforderlich ist. Wirkt hierbei, was kaum zu vermeiden ist, die atmosphärische Luft auf die feuchte Palladium-Verbindung ein, so erfährt diese eine partielle Zersetzung, was am Auftreten von etwas unterschwefligsaurem Salz im alkoholischen Waschwasser deutlich erkannt wird.

Unter diesen Umständen blieb nichts Anderes übrig, als die Zusammensetzung der fraglichen Verbindung auf indirectem Wege zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurde folgendermaafsen verfahren.

Die nach der oben angegebenen Vorschrift (aus 1 Theil Chlorpalladammonium, 6 Theilen Soda und 6 Theilen Schwefel) bereitete Schmelze wurde nach dem Erkalten im Mörser schnell zu gröblichem Pulver zerdrückt; dieſs wurde bei möglichst abgehaltener Luft so lange mit absolutem Alkohol behandelt, bis das Natriumpolysulfuret vollständig ausgezogen war.

Der Rückstand, ein graubraunes, mit helleren Theilchen untermengtes Krystallpulver, enthielt nun neben dem Sulfosalz des Palladiums nur noch Natriumsulfat. Derselbe wurde auf dem Filtrum schnell mit absolutem Alkohol abgewaschen, zwischen starken Lagen Fliefspapier abgepreſst und unter Wasserstoff bei gelinder Wärme getrocknet.

Diese Substanz wurde in zwei genau gleiche Portionen getheilt; in der einen wurde das Palladium und die Gesammtmenge des Schwefels, in der anderen des Palladium, die Schwefelsäure und die Gesammtmenge des Natriums bestimmt.

1) *die erste Portion* wurde durch Schmelzen mit Salpeter und Kali zersetzt. In dem wäfsrigen Auszuge der Schmelze wurde die Schwefelsäure auf gewöhnliche Weise bestimmt. Der in Wasser unlösliche Rückstand (s. darüber weiter unten) wurde durch scharfes Glühen und Behandeln der erkalteten Masse mit Wasserstoff in metallisches Palladium verwandelt. Erhalten wurden 2,004 Grm. Baryumsulfat und 0,116 Grm. Palladium.

2) *die zweite Portion* wurde in heifse, stark verdünnte Salzsäure eingetragen und die Flüssigkeit zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs einige Zeit bis zum Sieden erhitzt. Die vom ausgeschiedenen Schwefelpalladium abfiltrirte Flüssigkeit wurde darauf mit Chlorbaryum gefällt, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und im Filtrat (nach Entfernung des überschüssigen Baryts) das Natrium als Sulfat bestimmt. Das getrocknete Schwefelpalladium wurde durch Königswasser zersetzt, die Lösung bis fast zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung durch Cyanquecksilber gefällt. Das durch Glühen des Cyanpalladiums erhaltene Metall wurde nach dem Erkalten

noch einige Zeit der Wirkung des Wasserstoffs ausgesetzt. Es wurden erhalten 0,116 Grm. Palladium, 1,274 Grm. Baryumsulfat und 0,930 Grm. Natriumsulfat.

2,004 Grm. $BaSO_4$ für die Gesammtmenge des S.
— 1,274 » $BaSO_4$ aus dem Na_2SO_4

0,730 Grm. $BaSO_4$ für den S-gehalt der Pallad. Verb.

0,930 Grm. Na_2SO_4 für die Gesammtmenge des Na.
— 0,778 » Na_2SO_4 als solches vorhanden

0,152 Grm. Na_2SO_4 für den Na-gehalt der Pallad. Verb.

Danach berechnet sich die Zusammensetzung des in der untersuchten Substanz enthaltenen Sulfopalladats zu

0,1160 Grm. Palladium
0,0492 » Natrium
0,1003 » Schwefel

Das atomistische Verhältnifs dieser Zahlen ist dieses:

	Pd		Na		S
	1,09		2,13		3,13
oder nahezu:	1	:	2	:	3.

Daraus aber leitet sich die Formel Na_2S, PdS_2 ab, welcher folgende Zahlen entsprechen:

		Berechnet:	Gefunden:
Na_2 =	46,0	18,50 Proc.	18,53
Pd =	106,6	42,88 »	43,69
S_3 =	96,0	38,62 »	37,77
	248,6	100,00.	

Obschon nach diesen Resultaten die Zulässigkeit der vorstehenden Formel kaum noch zweifelhaft erscheinen konnte, so habe ich doch weitere Stützpunkte für dieselbe zu gewinnen gesucht. Ich glaube solche gefunden zu haben, indem ich mich desselben Kunstgriffs bediente, der bei der Untersuchung des gleichfalls für die Analyse nicht direct zugänglichen Dinatriumplatin-Sulfoplatinats zu befriedigenden Aufschlüssen geführt hatte.

Es wurde nämlich der nach der vollständigen Erschöpfung der Schmelze mit Alkohol hinterbliebene Rückstand (Gemenge von Sulfopalladat und Natriumsulfat) schnell und

unter stetem Umrühren in eine Auflösung von Silbernitrat in 90proc. Weingeist übertragen, wobei das röthlichbraune Krystallpulver sich sofort dunkelschwarzbraun färbte. Unter fortwährendem Umrühren wurde nun der Flüssigkeit allmählig Wasser zugesetzt, bis der Weingeistgehalt derselben nur noch etwa 10 Proc. betrug. Schliefslich wurde das schwarzbraune Krystallpulver noch einige Zeit der Einwirkung einer verdünnten wäfsrigen Lösung von Silbernitrat ausgesetzt, vollkommen ausgewaschen und getrocknet.

Auf diese Weise gelang es, das Natrium-Sulfopalladat, ohne dafs dasselbe sich hätte lösen oder unter Lufteinflufs verändern können, langsam aber vollständig durch Silbernitrat zu zersetzen und zugleich das in der ursprünglichen Krystallmasse enthaltene Natriumsulfat, sowie auch das bei der Reaction entstehende Natriumnitrat allmählich ganz zu entfernen.

Es wurde hierbei vorausgesetzt, dafs die Reaction im Sinne der folgenden Zeichen verlaufe:

$$Na_2S, PdS_2 + 2AgNO_3 = 2NaNO_3 + Ag_2S, PdS_2$$

eine Voraussetzung, die nach den sogleich mitzutheilenden analytischen Daten auch vollkommen gerechtfertigt erscheint.

1) 0,362 Grm. der bei 100° C. getrockneten Silber-Verbindung gaben, durch Königswasser zersetzt, 0,250 Grm. Chlorsilber und 0,092 Grm. Palladium.

2) 0,420 Grm. derselben Substanz, im Wasserstoffstrome erhitzt, verloren an Schwefel (theils als solcher, theils unter der Form von Schwefelwasserstoff auftretend) 0,095 Grm. Der grauweifse, etwas zusammengesinterte Rückstand, ein Gemenge von Silber und Palladium, gab 0,290 Grm. Chlorsilber und 0,105 Grm. met. Palladium.

Diese Zahlen führen zu der einfachen Formel Ag_2S, PdS_2, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

		Berechnet:	Gefunden:	
			I	II
Ag_2	= 216,0	51,60 Proc.	51,79	51,78
Pd	= 106,6	25,46 »	25,41	25,00
S_3	= 96,0	22,94 »	—	22,62
	418,6	100,00.		

Es kann hiernach diese Silber-Verbindung als *Silber-Sulfopalladat* bezeichnet werden.

Da dieselbe aber offenbar in Folge eines ganz einfachen Austausches des Natriums gegen Silber aus der ursprünglichen Natrium-Verbindung hervorgeht, so darf für diese letztere gewifs mit Recht auf eine analoge Constitution geschlossen werden.

Ich halte es hiernach für erwiesen, dafs das Natrium-Sulfopalladat nach der Formel

$$Na_2S, PdS_3$$

zusammengesetzt ist.

In typischer Fassung würde sich diese Formel folgendermaafsen gestalten:

$$\left.\begin{matrix} Na \\ \overset{IV}{Pd} \\ Na \end{matrix}\right\} S_3$$

Die Structur der Verbindung könnte vielleicht durch die Zeichen

$$\begin{matrix} S & - & Na \\ | & & \\ \overset{IV}{Pd} & = & S \\ | & & \\ S & - & Na \end{matrix}$$

veranschaulicht werden.

Wie man aber auch die Constitution ansehen mag: dafs das Palladium in der fraglichen Verbindung vierwerthig fungirt, liegt aufser allem Zweifel.

Ueber die Eigenschaften des Natrium-Sulfopalladats läfst sich bei dessen geringer Beständigkeit und bei der Schwierigkeit, dasselbe im ganz reinen Zustande abzuscheiden, nur wenig sagen.

Es bildet, wie an den bei der Behandlung der Schmelze mit Weingeist am Boden des Gefäfses sich ausscheidenden Krystallchen erkennbar ist, dünne, zum Theil etwas plattgedrückte, braune oder (namentlich bei etwas gröfseren Exemplaren) oberflächlich röthlich bleigraue, schwach metallglänzende Nadeln, die in ganz dünnen Schichten unter dem Mikroskop mit rothbrauner Farbe durchscheinend sind und die ein gelbbraunes Strichpulver geben. Sie lösen sich, wennschon etwas träge, mit tief rothbrauner Farbe in Wasser, sind dagegen in Alkohol vollkommen unlöslich. Die wäfsrige Lösung ist an der Luft ziemlich unbeständig, da sich ein Theil des Schwefelnatriums schnell oxydirt und in Folge dessen eine partielle Ausscheidung von Schwefel-Palladium stattfindet.

Sollte es für die Annahme, dafs in dem soeben beschriebenen Sulfosalz wirklich *Zweifach-Schwefelpalladium* als näherer Bestandtheil enthalten ist, noch einer besonderen Begründung bedürfen, so würde solche aus Folgendem zu entnehmen seyn.

Es wurde bereits angegeben, dafs wenn man die wäfsrige Lösung der Eingangs erwähnten Schmelze mit Salzsäure übersättigt, ein lichtchocoladenbrauner Niederschlag entsteht, der ein Gemenge von Zweifach-Schwefelpalladium und Schwefel ist. Dieser Niederschlag hinterläfst, wenn er nach dem Trocknen wiederholt mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen wird, das Zweifach-Schwefelpalladium, doch gelingt es auf diese Weise nur ziemlich schwierig, die letzten Spuren des freien Schwefels zu entfernen.

Weit leichter erhält man reines Zweifach-Schwefelpalladium, wenn man die (aus $\frac{1}{2}$ Th. Einfach-Schwefelpalladium, 6 Th. Soda und 6 Th. Schwefel bereitete) zerkleinerte Schmelze vollkommen mit Alkohol erschöpft und den Rückstand in verdünnte Salzsäure überträgt. Unter Auftreten von Schwefelwasserstoff bildet sich sofort ein ziemlich lockerer, voluminöser Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen die Zusammensetzung des Zweifach-Schwefelpalladiums besitzt.

Zwei Proben des so bereiteten, bei 100° C. getrockneten Präparates gaben bei der Analyse Folgendes:

1) 0,178 Grm., durch Schmelzen mit Salpeter und Kali zersetzt, gaben 0,500 Grm. Baryumsulfat und 0,108 Grm. Palladium.

2) 0,271 Grm. (einer anderen Bereitung) gaben 0,746 Grm. Baryumsulfat und 0,167 Grm. Palladium.

		Berechnet:	Gefunden:	
			I	II
Pd =	106,6	62,50 Proc.	61,18	61,62
S_2 =	64,0	37,50 »	38,50	37,80
	170,6	100,00.		

Das *Zweifach-Schwefelpalladium* bildet nach dem Trocknen ein luftbeständiges, dunkelschwarzbraunes, ziemlich dichtes, krystallinisches Pulver, an dem sich unter dem Mikroskop noch deutlich die Nadelform des Sulfopalladats, aus dem es abgeschieden ist, erkennen läfst. Es giebt schon bei mäfsigem Erhitzen (unter Kohlensäure) einen bedeutenden Sublimat von Schwefel, wobei sich zunächst Einfach-Schwefelpalladium, später bei gesteigerter Hitze Halb-Schwefelpalladium bildet, welches letztere selbst bei anhaltendem und heftigem Glühen über der Gebläselampe (wobei es schmilzt) den Schwefel nicht vollständig abgiebt. (S. darüber weiter unten).

Von kochender Salpetersäure wird das Zweifach-Schwefelpalladium zwar angegriffen, doch scheint sich die Wirkung nur auf eine theilweise Oxydation des Schwefels zu beschränken, da die Lösung nur eine lichtgelbe Farbe annimmt. Durch Königswasser erfolgt schnell vollständige Zersetzung und Lösung ohne Ausscheidung von Schwefel.

22. Kaliumpalladium-Sulfopalladat und Halb-Schwefelpalladium.

Man hätte erwarten sollen, dafs beim Zusammenschmelzen von Chlorpalladammonium oder von Einfach-Schwefelpalladium mit Pottasche und Schwefel die dem Natrium-Sulfopalladat entsprechende Kalium-Verbindung entstehen werde; diefs ist indefs nicht der Fall: man erhält anstatt

eines löslichen ein in Wasser ganz unlösliches Sulfosalz, das neben Schwefelkalium und Zweifach-Schwefelpalladium allem Anschein nach das Subsulfuret des Palladiums (Pd_2S) als wesentlichen Bestandtheil enthält.

Schmilzt man nämlich 2 Theile Chlorpalladammonium (oder 1 Theil gewöhnliches Schwefelpalladium) mit 12 Theilen reiner Pottasche und 12 Theilen Schwefel 10 Minuten lang über der Gebläselampe bei Rothglühhitze zusammen, so erhält man eine Schmelze, die sich bei der Behandlung mit Wasser zum gröfseren Theil mit intensiv brauner Farbe löst[1]), unter Hinterlassung zahlloser, lebhaft metallglänzender, äufserst dünner, sechsseitiger Krystallblättchen von prachtvoll blauvioletter Farbe. Meistens finden sich in der obersten, bisweilen auch in der untersten Schicht der Schmelze etwas gröfsere Blätter eingelagert, an denen man schon mit bloſsem Auge die Form deutlich erkennen kann.

Durch Waschen mit Wasser werden diese Krystallchen leicht vollkommen rein erhalten. Dieselben erscheinen nach dem Trocknen stahlblau.

Diese schöne Verbindung zeigt äufserlich eine gewisse Aehnlichkeit, ja in der Form eine völlige Uebereinstimmung mit dem unter 10 (in der 3. Abhandlung) beschriebenen Kaliumplatin-Sulfoplatinat; doch besitzt sie, wie zahlreiche damit angestellte Analysen zeigen und wie auch ihr Verhalten ausweist, eine von der jener Platin-Verbindung wesentlich abweichende Constitution.

Bei der Analyse derselben wurde folgendermaafsen verfahren.

Behufs der Bestimmung des Schwefels und des Palladiums wurde die Substanz mit etwa der vierfachen Menge Salpeter und etwas Kali im Silbertiegel geschmolzen. Im wäfsrigen Auszuge der Schmelze wurde die Schwefelsäure wie gewöhnlich bestimmt. Der in Wasser unlösliche Rück-

1) Aus dieser Lösung, die neben einem grofsen Ueberschufs von Kaliumpolysulfuret eine nicht unbedeutende Menge von Kalium-Sulfopalladat enthält, kann durch Salzsäure das Schwefelpalladium gefällt werden, um als Material zu neuen Schmelzungen zu dienen.

stand [1]), ein dunkelschwarzbraunes Pulver wurde durch anhaltendes und heftiges Glühen über dem Gebläse in metallisches Palladium verwandelt. Das erhaltene Metall wurde nach dem völligen Erkalten durch Behandlung mit Wasserstoff von der oberflächlichen Oxydschicht befreit.

Zur Bestimmung des Kaliums (und Palladiums) wurde die Substanz durch Königswasser zersetzt. Dabei findet auffallenderweise nicht einmal vorübergehend eine Ausscheidung von Schwefel statt, sondern es entsteht schnell eine

1) Dieser Rückstand, der übrigens auch beim Schmelzen des Natriumsulfopalladats (s. oben S. 521) mit Salpeter und Kali von ganz ähnlicher Beschaffenheit erhalten wird, enthält aufser Palladium und Sauerstoff keine anderen Bestandtheile. Er giebt an Königswasser etwas Palladium und zwar, wie es scheint, in variabler Menge ab; der mit Königswasser erschöpfte Rest aber, ein vollkommen gleichmäfsiges, hellbraunes Pulver, zeigt immer dieselbe Zusammensetzung.

Diese letztere Substanz, die ich nach dem angedeuteten Verfahren wiederholt und stets von derselben Beschaffenheit erhalten habe, widersteht mit bemerkenswerther Hartnäckigkeit der Einwirkung selbst des kochenden Königswassers; dagegen wird sie mit der gröfsten Leichtigkeit, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur, durch Wasserstoff reducirt. Bei dieser Reduction entsteht nur Wasser und der Rückstand ist reines Palladium

Diese Substanz ist demnach eine einfache Verbindung von Palladium mit Sauerstoff und zwar in einem durch die empirische Formel Pd_5O_6 ausgedrückten Verhältnifs.

Es verloren nämlich 0,172 Grm. desselben bei der Reduction im Wasserstoffstrome 0,026 Grm. Sauerstoff. Das zurückbleibende Palladium, das sich bei der Untersuchung vollkommen rein erwies, wog 0,146 Grm.

Berechnet nach Pd_5O_6:		Gefunden:
Pd	84,74 Proc.	84,88
O	15,26 »	15,12
	100,00.	

Aus Gründen, die ich bei einer anderen Gelegenheit näher darzulegen haben werde, bin ich geneigt, als rationellen Ausdruck für die in Rede stehende Verbindung die Formel $4PdO, PdO_2$ vorzuschlagen.

Diese neue Verbindung, die sich unter dem Mikroskop als ein vollkommen homogenes, hellbraunes, völlig glanzloses Pulver darstellt, giebt beim Glühen über einem gewöhnlichen Gasbrenner nur langsam Sauerstoff ab, vollständig verliert sie denselben erst nach anhaltendem, heftigem Glühen über dem Gebläse.

vollkommen klare braune Lösung, die den ganzen Schwefelgehalt der Verbindung als Schwefelsäure enthält. Aus dieser Lösung wurde nach der Verdünnung mit Wasser das Palladium durch Schwefelwasserstoff gefällt und in dem Filtrat das Kalium als Sulfat bestimmt. Das getrocknete Schwefelpalladium wurde so, wie es oben (S. 521) angegeben ist, in metallisches Palladium verwandelt.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

1) 0,330 Grm. (bei 100 bis 110° getr.), durch Königswasser zersetzt, gaben 0,106 Grm. Kaliumsulfat und 0,2015 Grm. Palladium.
2) 0,261 Grm., durch Schmelzen mit Salpeter und Kali zersetzt, gaben 0,474 Grm. Baryumsulfat und 0,159 Grm. Palladium.
3) 0,355 Grm., durch Königswasser zersetzt, gaben 0,116 Grm. Kaliumsulfat und 0,216 Grm. Palladium.
4) 0,227 Grm., durch Schmelzen mit Salpeter und Kali zersetzt, gaben 0,408 Grm. Baryumsulfat.
5) 0,213 Grm., bis zur Erschöpfung mit Salzsäure behandelt, gaben 0,070 Grm. Kaliumsulfat.
6) 0,260 Grm., durch Schmelzen mit Salpeter und Kali zersetzt, gaben 0,457 Grm. Baryumsulfat und 0,158 Grm. Palladium.

Aus diesen Daten berechnet sich für Kalium, Palladium und Schwefel das relative Atomverhältnifs

K Pd S
2 : 3 : 4

Da es nun, nach der Bildung der Krystalle zu urtheilen, kaum zweifelhaft seyn kann, dafs dieselben neben Schwefelkalium Zweifach-Schwefelpalladium enthalten, so läfst sich aus dem obigen Zahlenverhältnifs kein Ausdruck ableiten, der mehr Wahrscheinlichkeit für sich hätte als die Formel

$$K_2S,\ Pd_2S \mid PdS_2$$

Dieser Formel entsprechen folgende Zahlen:

	Berechnet:		Gefunden:					
			I	II	III	IV	V	VI
K_2 =	78,26	14,87 Proc.	14,40	—	14,65	—	14,69	—
Pd_3 =	319,80	60,80 „	61,00	60,92	60,67	—	—	60,77
S_4 =	128,00	24,33 „	—	24,94	—	24,68	—	24,14
	526,06	100,00.						

Hiernach wird also in der fraglichen Verbindung die bis jetzt nicht bekannte, dem von Kane entdeckten Palladiumsuboxyd (Pd_2O) entsprechende Schwefelungsstufe, d. h. *Palladiumsubsulfuret* oder *Halb-Schwefelpalladium* (Pd_2S) vorausgesetzt.

Diese Voraussetzung dürfte umsozulässiger erscheinen, als es ziemlich leicht gelingt, das Halb-Schwefelpalladium im reinen Zustande abzuscheiden und zwar unter Umständen, die es sehr wahrscheinlich machen, dafs dasselbe an der Bildung des in Rede stehenden blauen Sulfosalzes einen wesentlichen Antheil nimmt.

Da das Zweifach-Schwefelpalladium die hohe Temperatur, bei der die Schmelze bereitet wird, nur unter der Form des Alkali-Sulfopalladates ohne zersetzt zu werden verträgt, während es, für sich auf dieselbe Temperatur erhitzt, unter Verlust von Schwefel in Halb-Schwefelpalladium übergeht (s. oben), so liefs sich — die Formel K_2S, Pd_2S ¦ PdS_2 für das blaue Sulfopalladat als richtig angenommen — erwarten, dafs bei einer Verminderung des Gehaltes der Schmelze an Schwefelkalium auch der Gehalt derselben an Zweifach-Schwefelpalladium sich vermindern, dagegen die Menge des zugleich entstehenden Halb-Schwefelpalladiums sich entsprechend vergröfsern werde. Diefs verhält sich in der That so; ja es lassen sich Bedingungen treffen, unter denen fast der ganze Palladiumgehalt der Schmelze in die Form des Halb-Schwefelpalladiums eintritt.

Diesen Bedingungen ist entsprochen, wenn man ein inniges Gemenge von 1 Theil Chlorpalladammonium (oder $\frac{1}{2}$ Theil Einfach-Schwefelpalladium), 6 Theilen Pottasche [1]),

1) Anstatt der Pottasche kann auch eine gleiche Menge von Soda angewendet werden.

6 Theilen Schwefel und 3 Theilen Salmiak 15 bis 20 Minuten bei heller Rothgluth über der Gebläselampe zusammenschmilzt. Der Salmiak, indem er sich mit dem gröfseren Theil der Pottasche umsetzt, bewirkt durch Bildung von Chlorkalium die Verarmung der Schmelze an Schwefelkalium; zugleich macht das Chlorkalium die Schmelze strengflüssiger, wodurch die Verflüchtigung des überschüssigen Schwefels und die Umwandlung des Zweifach-Schwefelpalladiums in Halb-Schwefelpalladium wesentlich befördert wird.

Die erkaltete Schmelze giebt bei der Behandlung mit Wasser eine hellgelbe Lösung, die kein Kalium-Sulfopalladat enthält; ungelöst hinterbleibt, abgesehen von einer sehr geringen (durch Abschlämmen leicht zu entfernenden) Menge des blauen Sulfopalladates, ein grauer, spröder Regulus, der, wie die folgenden Analysen zeigen, die Zusammensetzung des Halb-Schwefelpalladiums besitzt:

1) 0,175 Grm., durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,172 Grm. Baryumsulfat und 0,152 Grm. Palladium.
2) 0,272 Grm (einer anderen Bereitung) gaben 0,256 Grm. Baryumsulfat und 0,237 Grm. Palladium.

Diese Zahlen stimmen hinlänglich zu der Formel Pd_2S.

	Berechnet:		Gefunden: I.	Gefunden: II.
Pd_2 =	213,2	— 86,95 Proc.	86,86	87,13
S =	32,0	— 13,05 »	13,48	12,92
	245,2	100,00.		

Das *Halb-Schwefelpalladium*, nach der angedeuteten Methode bereitet, bildet kleinere oder gröfsere, geflossene Reguli; ich habe dieselben bis zur Gröfse einer kleinen Erbse erhalten. Die kleineren Exemplare pflegen vollkommen glattwandig zu seyn, die gröfseren sind an der Oberfläche häufig etwas blasig und löcherig, bisweilen auch mit kleinen warzenförmigen Erhebungen versehen. Sie sind ziemlich hart und so spröde, dafs sie zu Pulver zerrieben werden können; das Pulver ist aschgrau. Sie zeigen auf frischen Bruchflächen ziemlich lebhaften Metallglanz, weifs-

graue Farbe und ein feinkörnig krystallinisches Gefüge. Ihr spec. Gewicht ist (bei 15° C.) = 7,303.

Das Halb-Schwefelpalladium besitzt einen hohen Grad chemischer Beständigkeit: es wird von einfachen Säuren gar nicht und selbst von kochendem Königswasser nur sehr unbedeutend angegriffen.

Bis zur Rothgluth erhitzt, schmilzt es zu glänzenden Kügelchen, die, selbst wenn man das Erhitzen durch ein Gebläse unterstützt, nur langsam Schwefel verlieren. Sie büfsen in Folge des Schwefelverlustes zwar allmählich ihre Sprödigkeit ein, so dafs sie nicht mehr zerrieben werden können, doch halten sie selbst nach lange fortgesetztem Erhitzen immer noch etwas Schwefel hartnäckig zurück. Hieraus folgt, dafs die Sulfurete des Palladiums durch blofses Rösten oder Erhitzen nicht mit Sicherheit in reines Palladium verwandelt werden können, wie diefs schon H. Rose[1]) angegeben hat.

Auch beim Erhitzen im Wasserstoffstrome wird das Halb-Schwefelpalladium nur schwierig und langsam zersetzt; erst bei der Temperatur der Rothgluth beginnt die Reduction und sie schreitet so träge vorwärts, dafs noch nach stundenlangem Erhitzen das Auftreten kleiner Mengen von Schwefelwasserstoff beobachtet wird.

Nach diesen Ausführungen über die Bildung und das Verhalten des Halb-Schwefelpalladiums wird die Annahme, dafs dasselbe als näherer Bestandtheil in dem blauen Sulfopalladat enthalten sey, nicht ungerechtfertigt erscheinen.

Vielleicht liefse sich die Bildung dieses letzteren einfach durch die Annahme erklären, dafs das anfangs in der Schmelze enthaltene (respective darin entstehende) Einfach-Schwefelpalladium sich bei höherer Temperatur unter dem disponirenden Einflusse des Schwefelkaliums im Sinne der Zeichen

$$3\,Pd\,S = Pd_3\,S + Pd\,S_2$$

zersetzt und dafs beide Sulfurete, das Halb- und das Zwei-

1) *Traité de chimie analytique, II.* 317.

fach-Schwefelpalladium, gleichzeitig mit Schwefelkalium zum basischen Sulfosalze, eben der blauen Verbindung, zusammentreten.

Die für letztere aufgestellte Formel

$$K_2S,\ Pd_2S\ \}\ PdS_2$$

würde sich mit dieser Annahme in völliger Uebereinstimmung befinden.

Typisch gefafst würde diese Formel etwa die folgende Gestalt annehmen:

$$\left.\begin{matrix} K_2 \\ \overset{IV}{Pd} \\ \overset{''}{Pd_2} \end{matrix}\right\} S_4$$

Als Ausdruck für die Structur der Verbindung könnten vielleicht die folgenden Zeichen gelten:

$$\begin{matrix} S & - & K_2 \\ | & & | \\ \overset{IV}{Pd} & = & S_2 \\ | & & | \\ S & - & \overset{''}{Pd_2} \end{matrix}$$

worin die Gruppe Pd_2 als zweiwerthig betrachtet wird.

Ueber die Eigenschaften und das Verhalten des Kaliumpalladium-Sulfopalladats sey Folgendes bemerkt:

Dasselbe bildet hexagonale Krystallblätter, die unter Wasser gesehen prachtvoll blauviolett, nach dem Trocknen stahlblau erscheinen und die meistens so dünn sind, dafs schon ein Hauch sie verweht. Sie besitzen lebhaften Metallglanz und erweisen sich bei der mikroskopischen Betrachtung in sehr dünnen Schichten mit gelbbrauner bis dunkelrothbrauner Farbe durchscheinend. Sie sind vollkommen luftbeständig und unlöslich sowohl in kaltem als in heifsem Wasser.

Bei Luftabschlufs erhitzt, gerathen sie, indem sie sich biegen und verziehen, in eine eigenthümliche wirbelähnliche Bewegung; bei schnellem und starkem Erhitzen zerfallen sie unter schwachem Sprühen in kleinere Fragmente, erfahren aber dabei keine Zersetzung, da die Sprüherschei-

nung weder vom Auftreten freien Schwefels noch von einer Gasentwicklung begleitet ist.

Wird das Erhitzen im Wasserstoffstrome vorgenommen, so zeigen sich Anfangs dieselben Erscheinungen; erst wenn die Temperatur bis zur Rothgluth gesteigert wird, erfolgt unter Auftreten von Schwefelwasserstoff partielle Reduction. Der Verlust an Schwefel, den die Verbindung hierbei erleidet, beträgt, wenn man schliefslich helle Rothgluth angewendet hatte, nahezu die Hälfte des Gesammtgehaltes. Die Bildung von Wasser wird während der Reduction durchaus nicht beobachtet.

Der Reductionsrückstand erscheint nach dem Erkalten unter Wasserstoff als ein rothbraunes, mit weifsgrauen, mattglänzenden Punkten untermengtes Pulver. Derselbe löst sich in luftfreiem Wasser zum Theil mit tiefbrauner Farbe. Die Lösung, von stark alkalischer Reaction und hepatischem Geruch, enthält fast sämmtliches Kalium und etwa $\frac{1}{6}$ vom Palladium der ursprünglichen Verbindung; sie läfst auf Zusatz von Salzsäure sofort Zweifach-Schwefelpalladium in schwarzbraunen Flocken fallen.

Der in Wasser unlösliche Theil des Reductionsrückstandes, ein dichtes schwarzgraues Pulver, besteht der Hauptsache nach aus metallischem Palladium, doch bleibt demselben gewöhnlich etwas Schwefelpalladium als lockeres schwarzes Pulver beigemengt, — wohl eine Folge davon, dafs die wäfsrige Lösung des alkalischen Sulfopalladates schon vor und während der Filtration unter Lufteinflufs eine partielle Zersetzung erleidet.

Ich weifs diese Reductions-Erscheinungen nicht anders und nicht besser zu interpretiren als im Sinne der folgenden Zeichen, denen indefs, wie ich ausdrücklich bemerken will, die beobachteten Versuchszahlen nicht ganz genau entsprechen.

$$2(K_2S, Pd_2S\{PdS_2) + 8H = 4H_2S + 2K_2S, PdS_2 + 5Pd^1).$$

1) Ich bin nach diesen Beobachtungen geneigt, die Reduction des unter

Sicher ist, dafs in dem wäfsrigen Auszuge des Reductionsrückstandes auf 4 At. Kalium 1 At. Palladium enthalten ist. Es wurden nämlich aus einem solchen Auszuge bei der Analyse 0,152 Grm. Kaliumsulfat und 0,048 Grm. Palladium erhalten, was sehr nahe jenem atomistischen Verhältnifs entspricht.

Es zeigt sich also, dafs ein Theil des in der ursprünglichen Verbindung enthaltenen Zweifach-Schwefelpalladiums unter der Form des basischen Kaliumsulfopalladates

$$2K_2S, PdS_2$$

der reducirenden Einwirkung des Wasserstoffs widersteht, ganz ähnlich wie etwa das für sich so leicht reducirbare Fünffach-Schwefelantimon in der Form des Natrium-Sulfantimoniats selbst bei starkem Erhitzen im Wasserstoffstrome sich beständig erweist.

Wird das Kaliumpalladium-Sulfopalladat mit mäfsig con-

10. beschriebenen Kaliumplatin-Sulfoplatinats in ähnlicher Weise und etwas anders zu deuten, als ich es früher versucht habe.

Bekanntlich verliert diefs Sulfosalz beim Erhitzen im Wasserstoffstrome $\frac{2}{3}$ seines Schwefelgehaltes. Der graubraune Reductionsrückstand ist zum kleineren Theil in heifsem Wasser mit brauner Farbe löslich. Diese Lösung reagirt stark alkalisch und läfst auf Zusatz von Salzsäure braunes Zweifach-Schwefelplatin fallen; dieselbe enthält also nicht Einfach-Schwefelplatin, wie ich früher angenommen habe. Der in Wasser unlösliche Rest, ein dichtes bräunlichgraues Pulver, besteht wesentlich aus Platin mit etwas Schwefelplatin. Bei meinen früheren Versuchen war das Verhältnifs dieses im unlöslichen Rückstande bleibenden Platins zu dem (als Sulfosalz) durch Wasser ausziehbaren nicht bestimmt worden. Bei einem Versuche, den ich jetzt angestellt habe, betrug das in Lösung übergegangene Platin zwischen $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{3}$ von dem im unlöslichen Rückstande verbliebenen. Ich halte es hiernach für wahrscheinlich, dafs die Wirkung des Wasserstoffs auf das Kaliumplatin-Sulfoplatinat im Sinne der folgenden Zeichen verläuft:

$$2(K_2S, 3PtS \mid PtS_2) + 16H = 8H_2S + 2K_2S, PtS_2 + 7Pt.$$

Dafs die beobachteten Werthe den Voraussetzungen dieser Formelgleichung nur annähernd entsprechen, mag zum Theil darin seinen Grund haben, dafs beim längeren Erhitzen der Substanz im Wasserstoffstrome das Schwefelkalium auf das Glas der Reductionsröhre einen starken und deutlich wahrnehmbaren Angriff ausübt. Uebrigens wird auch bei der Reduction der oben beschriebenen Palladium-Verbindung das Glas ziemlich stark angegriffen.

centrirter Salzsäure übergossen, so giebt es, indem es schnell seine blaue Farbe verliert und dunkelstahlgrau wird, allmählig den ganzen Kaliumgehalt an die Säure ab; dabei findet, selbst wenn man die Wirkung der Säure durch Erwärmen unterstützt, auffallenderweise keine oder doch nur eine kaum bemerkbare Bildung von Schwefelwasserstoff statt, ebensowenig wird das Auftreten von freiem Wasserstoff beobachtet. Der salzsaure Auszug enthält nichts als Chlorkalium und er ist namentlich von Palladium völlig frei.

Ich bin mit der näheren Untersuchung dieses interessanten Verhaltens beschäftigt und hoffe später Näheres darüber mittheilen zu können.

Die im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen sind die ersten Beispiele von Sulfosalzen des Palladiums und sie bieten als solche einiges Interesse dar, umsomehr, als das Studium derselben zur Isolirung und genaueren Kenntnifs der bis jetzt unbekannten Schwefelungsstufen, des Halb- und des Zweifach-Schwefelpalladiums, geführt hat.

Man hat bisher das Palladium gewöhnlich den sogenannten positiven Metallen beigezählt, häuptsächlich wohl mit Rücksicht darauf, dafs das Schwefelpalladium sich in Schwefelammonium nicht löst. Die Thatsache, dafs das Palladium wahre Sulfosalze zu bilden vermag, ist dieser hergebrachten Auffassung wenig günstig; sie weist vielmehr aus, dafs diefs Metall wie das Platin einen mehr negativen Charakter besitzt. Ganz richtig hat C. Claus, der gründliche Kenner der Platinmetalle, in seiner bekannten Classification[1]) das Palladium an das negative Ende der »Nebenreihe« verwiesen, wo es sich mit dem entsprechenden Gliede der »Hauptreihe«, dem Platin, zu einem Paar durch zahlreiche Analogien in nahe Beziehung zu einander gestellter Elemente vereinigt findet.

Berlin, im September 1870.

1) Chem. Centralbl. 1860. S. 674

(Fortsetzung in einem der nächsten Hefte.)

V. *Ueber die Wärmecapacität des Wassers in der Nähe seines Dichtigkeitsmaximums; von L. Pfaundler und Hugo Platter.*

(Aus d. Berichten d. Wiener Akad. Juli 1870; von HH. Verf. übersandt.)

A. Unsere früheren Messungen.[1])

In der Festschrift zur dreiundvierzigsten Naturforscherversammlung hatten wir eine Anzahl von vorläufigen Versuchen veröffentlicht, welche den Zweck hatten zu ermitteln, ob sich die von uns aus theoretischen Gründen vermuthete Abweichung der Capacität des Wassers in der Nähe seines Dichtigkeitsmaximums auf dem Wege von Mischungsversuchen nachweisen lasse.

Unsere ziemlich zahlreichen Messungen führten bei der Berechnung zu der Formel:

$$c = 1 - 0{,}095524\,t + 0{,}053564\,t^2 - 0{,}007035\,t^3 + 0{,}000271\,t^4.$$

Entsprach auch die nach dieser Formel construirte Curve den Capacitäten in Bezug auf die *Richtung* der Abweichungen unseren Erwartungen, so überraschte sie doch zu sehr durch die *Gröfse* derselben, indem sich zwischen 6 und 7° C. ein Maximum der Capacität = 1,194, also eine Abweichung von nahezu $\frac{1}{5}$ ergeben würde. Die weitgehenden, zum Theil unangenehmen Folgerungen, die sich aus dieser Entdeckung hätten ergeben müssen, so wie die noch keineswegs ausreichende Genauigkeit unserer, wenn auch mit Sorgfalt ausgeführten Versuche veranlafste uns daher, am Schlusse der Abhandlung die erhaltenen Resultate als der nöthigen Sicherheit entbehrend zu bezeichnen und genauere Messungen in Aussicht zu stellen.

Im Winter 1869 bis 70 wiederholten wir unsere Mischungsversuche mit einem neuen Geifsler'schen Thermometer, das in $\frac{1}{50}$° C. getheilt war. Die erhaltenen Resultate stimmten zum Theil recht gut mit unserer Formel,

1) S. Ann. Bd. 140, S. 574. P.

wichen aber zum Theil auch beträchtlich davon ab; keineswegs aber liefsen sie sich mit einer Constanz der Capacität zusammenreimen.

Wir unterzogen darauf sowohl das neue als das im vorigen Winter benutzte Thermometer neuerdings einer umfassenden Vergleichung mit einem in $\frac{1}{10}$° C. getheilten Normalthermometer von Geifsler, dessen Fundamentalpunkte und Kaliber sorgfältig geprüft worden waren. Diese Vergleichung dauerte mehrere Tage lang, da wir die Temperatur des Bades unter stetem Rühren sehr langsam steigen und sinken liefsen. Die erhaltenen Correcturen waren sehr klein und erklärten nicht im Entferntesten die Abweichungen der Mischungstemperatur.

Wir unternahmen nun daneben Versuche nach der von Einem von uns früher beschriebenen Methode mittelst des elektrischen Stromes [1]). Die so erhaltenen Resultate stimmten nun mit unserer Formel *gar nicht* überein, sondern liefsen vielmehr die *Capacität als sehr nahe constant* erscheinen. Während wir noch damit umgingen, durch Eintauchen erhitzter mit Quecksilber gefüllter Glaskugeln [2]) mit dünnem Stiel entscheidende Resultate zu erhalten, erschienen in den Märzheften *der Comptes rendus* die Abhandlungen von Hirn, Jamin und Regnault über denselben Gegenstand.

Die Untersuchungen von Hirn, ausgeführt mit dem genialen Geschicke und der gewissenhaften Genauigkeit, welche diesem Physiker eigen ist, widerlegten die Resultate unserer Mischungsversuche, bestätigten dagegen die, welche wir mittelst des elektrischen Stromes erhalten hatten. Sie ergaben nämlich ein bei weitem langsameres Ansteigen der Capacität als nach unserer Formel, doch auch ein rascheres, als nach der Formel von Regnault.

1) Diese Sitzungsber. Bd. LIX. Januar-Heft 1869.

2) Eine Methode, die sehr viel Aehnlichkeit mit der von Hirn später zu erwähnenden besitzt. Sie wurde von uns im verflossenen Winter in einer Sitzung der Innsbrucker naturwissenschaftlich-medicinischen Gesellschaft vorgetragen.

Die Messungen von Jamin wurden nach einer Methode geführt, die im Wesentlichen mit der oben erwähnten, auf Anwendung eines elektrischen Stromes basirten, übereinstimmt. Jamin hat diese Methode unabhängig, jedoch über ein Jahr später aufgefunden. Die von ihm mitgetheilten Resultate stimmen mit den von uns auf elektrischem Wege gefundenen überein, indem sie ebenfalls kein Maximum erkennen lassen, sondern die Capacität constant ergeben.

Regnault endlich machte, veranlafst durch die oben erwähnten Publicationen von Hirn und Jamin, eine Mittheilung über Versuche, die er vor längerer Zeit unternommen, aber leider nicht publicirt hatte. Ebenfalls überzeugt, dafs die Capacität des Wassers durch die Anomalie der Dichte beeinflufst werden müsse, hatte er durch sehr sinnreiche und exacte Versuche diesen Einflufs zu ermitteln gesucht. In der That hatten einige derselbe die Existenz solcher Abweichungen angedeutet, allein sie waren so gering, dafs er davon abstand, darüber etwas zu veröffentlichen. Aus dem Allen geht hervor, dafs die Wärmecapacität des Wassers in der Nähe seines Dichtigkeitsmaximums *nur geringe* Abweichungen haben könne.

Wie sollen wir uns aber die Abweichungen unserer nahe an 200 Mischungsversuche erklären, welche entschieden eine gewisse Regelmäfsigkeit zeigen und die Ablesefehler bei weitem übersteigen? Ehe wir uns der von Hirn vorgeschlagenen Erklärung anschliefsen wollten, mufsten wir noch einmal nach anderen Fehlerquellen suchen. Es gelang uns endlich eine solche aufzufinden. Im Interesse Solcher, die sich mit ähnlichen Versuchen beschäftigen, glauben wir dieselbe hier mittheilen zu sollen.

Allen Physikern, die sich mit Thermometern beschäftigen, ist sehr wohl bekannt, dafs dieselben sehr oft den wahren Nullpunkt verändern. Mifst man daher eine Temperaturdifferenz mittelst zweier Thermometer, in der Weise, dafs man an dem einen die untere, am andern die obere Temperatur abliest, so ist man stets in Gefahr einen Fehler

zu begehen, wenn man nicht fortwährend die beiden Instrumente vergleicht.

Wir hielten es daher für sicherer, mit *einem und demselben* Instrumente alle drei Temperaturen zu messen, und so den Einfluſs des falschen Nullpunktes zu eliminiren. Wir verfuhren also folgendermaaſsen:

Zuerst senkten wir das Thermometer in das kältere Wasser, welches in Bewegung erhalten wurde. Nachdem wir uns überzeugt, daſs dasselbe innerhalb einer Zeitdauer die jedenfalls länger war als die Zeit, die bis zur Ablesung der Mischungstemperatur verstrich, keine merkliche Temperaturerhöhung mehr erlitt, übertrugen wir das Thermometer rasch ins wärmere Wasser, warteten daselbst mit Ablesen nicht länger als eben nöthig war, um das Thermometer constant werden zu lassen, und gossen dann gleich die Wassermengen zusammen. In die Mischung senkten wir dasselbe Thermometer, dessen Stand wir unter Umrühren beobachtet bis er constant geworden.

Indem wir so einen Fehler vermeiden wollten, führten wir einen anderen herbei, der viel gefährlicher wurde.

Senkt man nämlich ein feines Thermometer, das zuvor in wärmerem Wasser gestanden, in kälteres, so bleibt die Quecksilberkuppe zu hoch stehen. Umgekehrt bleibt sie zu tief, beim Ueberlangen in wärmeres Wasser. Erschüttern des Instrumentes verkleinert den Fehler nur, hebt ihn aber nicht auf. Bei unserem Verfahren wirkt nun aber dieser Fehler in dreifacher Weise, so daſs sich sein Einfluſs auf das Resultat vervielfältigt.

Man miſst zuerst die Temperatur des kälteren Wassers t, das Thermometer zeigt hiebei, da es lange in diesem Bade verbleiben konnte, und meistens mit demselben noch etwas stieg, jedenfalls (nach Abzug der Nullpunktscorrection) nahe die Temperatur t. Dann miſst man das wärmere Wasser, dessen Temperatur t' sey; das Thermometer zeigt nun statt dessen $t'-r$, endlich miſst man die Mischungstemperatur τ, das Thermometer zeigt statt dessen $\tau+r$. Man miſst also das obere Temperaturintervall um $2r$ zu klein, das untere um r

zu grofs, welche Fehler im gleichen Sinne wirken und verursachen, dafs man die Capacität innerhalb des oberen Intervalles zu hoch berechnet. Sind die Wassermengen gleich grofs und nimmt man die Capacität constant an, so berechnet man aus den beiden vor der Mischung abgelesenen Temperaturen t und $t' - r$ die Mischungstemperatur $\frac{t+t'}{2} - \frac{r}{2}$, die abgelesene Mischungstemperatur dargegen ist $\tau + r = \frac{t+t'}{2} + r$. Die Differenz der beobachteten und berechneten Mischungstemperaturen beträgt also: $1\frac{1}{2}r$, und zwar müssen die beobachteten um diesen Betrag höher seyn.

Unsere beobachteten Temperaturen sind nun in der That stets höher als die berechneten, mit Ausnahme einer geringeren Anzahl von Versuchen, bei welchen aus besonderer Veranlassung in umgekehrter Weise verfahren, nämlich das wärmere Wasser zum kältern gegossen und daher die Reihenfolge der Temperaturablesungen ebenfalls umgekehrt wurde.

Nach dieser zweiten Art zu experimentiren liest man zuerst die Temperatur des wärmeren Wassers t' ab, dann die kältere t, statt welcher man findet $t + r$, dann die Mischungstemperatur τ, wofür man findet $\tau - r$, Man findet demnach offenbar das untere Intervall zu klein im Verhältnifs zum oberen, und daher die Capacität innerhalb des unteren Intervalles zu grofs im Verhältnifs zu der im oberen Intervall.

Dafs wir dieses entgegengesetzte Verfahren gerade bei jenen Versuchen einschlugen, bei welchen die obere Temperatur über 7° C. lag, hatte zur Folge, dafs wir die Capacitäten von dort an wieder abnehmend fanden.

Zum Nachweis und zur Messung dieses Fehlers führten wir folgende Versuchsreihen an:

Ein sehr grofses Gefäfs wurde mit schlechten Wärmeleitern umgeben, und in das darin enthaltene Wasser, welches fortwährend in Bewegung erhalten wurde, ein empfindliches Thermometer A, eingetaucht. Knapp daneben war

ein zweites Thermometer B, das nämliche Instrument, das zu unseren Messungen gedient hatte, befestigt. Nach längerem Verweilen wurde nun der beiderseitige Stand abgelesen, dann das Thermometer B herausgenommen, einige Zeit in wärmeres oder kälteres Wasser getaucht, dann rasch wieder an die Seite des Thermometers A zurückgebracht. War die frühere Differenz der beiden Instrumente Δ, so war sie jetzt Δ' und die Gröfse $\Delta - \Delta' = r$ ist dann der Fehler, der durch das Zurückbleiben der Quecksilbersäule hervorgebracht wurde, und den wir Retardation nennen wollen.

Die nachfolgende Tabelle enthält zwei solche Versuchsreihen. Bei der ersten wurde das Thermometer B zuvor in ein wärmeres, bei der zweiten in ein kälteres Bad gebracht. Die aus den Differenzen berechnete Retardation ist unter r zu ersehen.

Tafel I.

Das Thermometer sinkt bis zur abgelesenen Temperatur.

No.	Temper. d. Bades für die Vergleichung d. Therm.	Temper. des Therm. *B* vor dem Eintauchen mit *A*	Retardation *r*
1	1,52° C.	12,59	0,06
2	1,54	12,59	0,11
3	1,60	12,60	0,08
4	1,645	12,60	0,095
5	1,68	12,60	0,08
6	1,905	10,80	0,085
7	1,925	10,80	0,065
8	1,97	10,84	0,03
9	2,16	6,50	0,08
10	2,19	5,60	0,07
11	2,215	5,20	0,055
12	2,23	5,00	0,04
13	2,26	5,00	0,07
14	2,29	5,00	0,06
15	2,30	5,00	0,06
16	2,83	11,10	0,07
17	2,83	11,15	0,07
18	2,85	11,20	0,06
19	5,53	12,38	0,07
20	5,54	12,40	0,06
21	5,545	12,40	0,055
22	5,555	12,40	0,065
23	5,56	12,40	0,07
24	5,58	12,40	0,09
25	5,615	12,41	0,085
26	6,17	12,60	0,03
27	6,18	12,62	0,03
28	6,23	13,64	0,03

Arithm. Mittel mit Ausnahme der letzten drei Zahlen = 0,0654

Tafel II.

Das Thermometer steigt bis zur abgelesenen Temperatur.

No.	Temper. d. Bades für die Vergleichung d. Therm.	Temper. des Therm. *B* vor dem Eintauchen mit *A*	Retardation *r*
1	2,43	1,00	—0,02
2	2,47	1,00	—0,03
3	2,50	0,50	—0,03
4	2,515	0,50	—0,025
5	2,54	0,50	—0,02
6	2,58	1,40	—0,03
7	2,63	2,50	—0,02
8	5,72	0	—0,02
9	5,72	0	—0,02
10	5,73	0	—0,02
11	5,735	0,3	—0,025
12	5,735	0,3	—0,025
13	5,83	— 2,5	—0,04
14	5,84	— 1	—0,02
15	5,86	— 1	—0,02
16	6,30	3,45	—0,01
17	6,32	4	—0,01
18	6,335	4,1	—0,015

Arithm. Mittel = — 0,022

Aus diesen Zahlen läfst sich folgendes ersehen:

1. Die Retardation beim Herabgehen des Quecksilberfadens ist unregelmäfsiger und (im Mittel 3 mal) gröfser als beim Hinaufsteigen. Es ist diefs auch begreiflich, da beim Ansteigen die Quecksilbersäule

dem Drucke der Ausdehnung weichen *mufs*, während sie beim Sinken Lücken lassen kann.

2. Die Retardation nimmt ab mit der absoluten Höhe der Temperatur. Diefs läfst vermuthen, dafs die gröfsere Länge des Fadens von geringerem Einflufs auf die Reibung seyn müsse, als die mindere Dünnflüssigkeit des Quecksilbers bei tieferen Temperaturen.

Es folgt aus 1. auch noch, dafs der Fehler in der Messung der Mischungstemperatur bei der ersten Art zu experimentiren gröfser seyn müsse, als bei der zweiten; denn nennen wir die Retardation beim Sinken r'', die beim Steigen r', so hat man im ersten Fall:

statt t, t' und τ

abgelesen $t, t' - r'$ und $\tau + r''$.

Man berechnet also die Mischungstemperatur

$$= \frac{t + t'}{2} - \frac{r'}{2}$$

und beobachtet dieselbe

$$= \tau + r'' = \frac{t + t'}{2} + r',$$

der Unterschied beträgt daher:

$$r'' + \frac{r'}{2}.$$

Bei der zweiten Art zu experimentiren hat man

statt $t,' t$ und τ

abgelesen $t', t + r''$ und $\tau - r'$.

Man berechnet daher die Mischungstemperatur

$$= \frac{t' + t}{2} + \frac{r''}{2}$$

und beobachtet dieselbe

$$= \tau - r' = \frac{t' + t}{2} - r'$$

der Unterschied beträgt also

$$-\left(r' + \frac{r''}{2}\right).$$

Nimmt man, wie die obigen Versuche ergaben, r'' 3mal so grofs als r', so ist Abweichung

im ersten Falle

$$3\tfrac{1}{2}\,r'$$

im zweiten Falle

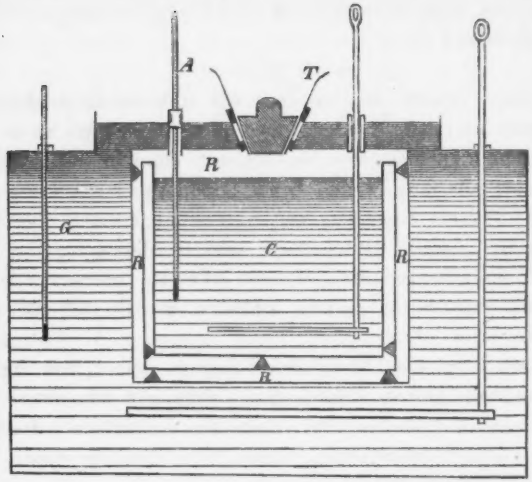
$$-2\tfrac{1}{2}\,r'.$$

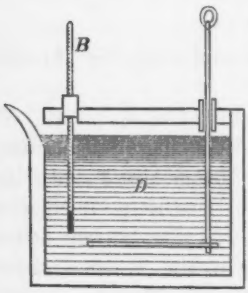
Dieſs stimmt nun insofern mit unseren Beobachtungen überein, als die Mischung nach der ersten Art stets gröſsere und positive Werthe ergaben, während die nach der zweiten meistens negativ waren, oder doch nur kleine positive Werthe erhielten. Die Abweichungen sind aber ihrer absoluten Gröfse nach, sowie auch in Bezug auf das stärkere Ueberwiegen der positiven Werthe, durch die Retardation allein nicht ganz zu erklären, so daſs sich also nach Abrechnung der letzteren immer noch eine Aenderung der Capacität als Einfluſs nehmend ergiebt. Statt nun die früheren Versuche in diesem Sinne umzurechnen, zogen wir vor neue anzustellen, bei denen der Einfluſs der Retardation garnicht platzgreifen konnte, und auch sonst das Verfahren genauer war.

B. Neue Messungen.

Bei denselben wurde der umstehend ersichtliche Apparat benutzt:

Man erkennt daselbst das Calorimeter *C*, worin die Mischung stattfand, welches zur Verhinderung eines Einflusses der Bethauung doppelte Wände hatte, zwischen denen ein trockenes Luftquantum hermetisch eingeschlossen war. Dieses Calorimeter wurde in den ringsum von kaltem Wasser umgebenen Raum *R* versenkt. Die in dem Gefäſs *G* enthaltene Wassermenge betrug ungefähr 60 Litre, sie war aufserdem noch mit einer Schicht von Sägespänen (in der Zeichnung weggelassen) umgeben. Von oben war der Raum durch ein flaches Gefäſs angeschlossen, welches ebenfalls kaltes Wasser enthielt, dessen Temperatur mit der in *G* auf gleicher Höhe erhalten wurde. In der Mitte besaſs dieses Gefäſs eine weite Oeffnung, in welche ein sehr dünnwandiger Trichter aus Messingblech *T* so eingesetzt werden konnte, daſs seine unmittelbare Berührung mit dem





kalten Gefäfse durch dazwischen gelegte Korkstücke gehindert wurde. Die Trichteröffnung wurde aufserdem durch einen Kork verschlossen. Aufserdem waren noch zwei Oeffnungen für das Thermometer und den Rührer vorhanden. Ein anderes Thermometer und ein gröfserer Rührer standen im äufseren Gefäfse.

In diesem Apparate konnte nun die Umgebung des Calorimeters und daher auch das in demselben enthaltene gewogene kalte Wasser sehr lange Zeit auf völlig constanter Temperatur erhalten werden. Das Thermometer *A* wurde vor dem Einsenken in das Calorimeter eine Zeit lang in Eiswasser getaucht, damit es *von unten ansteigend* die zu messende Temperatur erreichte, welche es, da es lange darin verweilen konnte, genau zu messen gestattete.

Das wärmere Wasser wurde in dem daneben gezeichneten mit doppelten Wänden und Deckel versehenen Blechgefäfs *D* mit Handhabe (diese ist in der Zeichnung weggelassen) auf die gewünschte Temperatur gebracht und dann gewogen. Durch späteres Zurückwägen ermittelte man die Menge des ausgegossenen Wassers. Die Temperatur desselben wurde so nahe der Umgebungstemperstur gewählt, dafs sie ebenfalls längere Zeit constant blieb und daher mit dem Thermometer *B* genau gemessen werden konnte. Wir arbeiteten deshalb theilweise in einem kühlen Kellerraume. *Auch das Thermometer B war zuvor in kälteres Wasser gestellt worden* und wurde während des Umrührens abgelesen.

Das Eingiefsen durch den Trichter dauerte nur wenige Secunden. Durch Umrühren wurden die Wassermengen gemischt, *das Thermometer A erreichte ebenfalls von unten herauf die Mischungstemperatur*, die abgelesen wurde, sobald die Quecksilberkuppe nicht mehr weiter anstieg. Nach *jedem* Versuche wurden dann die beiden Thermometer nebeneinander und zuwar *unter gleichen Bedingungen, nämlich von unten ansteigend*, mit einander verglichen, um die Angaben des Instrumentes *B* auf die von *A* reduciren zu können.

Auf diese Weise glauben wir den Fehler der Retardation eliminirt und die Messung der Temperatur t und t' so sicher als diefs mit Quecksilberthermometern überhaupt möglich ist, gemacht zu haben. Die Mischungstemperatur τ allein konnte, aber auch nur um sehr wenig, fehlerhaft seyn. Das einfliefsende warme Wasser konnte nämlich ein bischen Wärme an die unteren, kälteren Theile des Trichters abgeben. Bei dem geringen Wasserwerthe dieser Theile kommt dieser Fehler, wie sich leicht berechnen läfst, nicht mehr in Betracht; wäre er aber noch von Einfluſs, so müfste er die beobachtete Mischungstemperatur *erniedrigen*.

Wichtiger ist die zweite Fehlerquelle, die darin liegt, dafs hier die Mischungstemperatur der Umgebungstemperatur des Calorimeters nicht mehr gleich, sondern tieferliegend

ist. Nun konnte man zwar durch fortgesetzte Temperaturablesungen in gemessenen Zeitintervallen hinreichend erkennen, dafs dieser Einflufs innerhalb der Zeit vom Eingiefsen bis zum Ablesen von τ nur *äufserst wenig* beträgt. Jedenfalls aber würde hieraus gleichfalls *nur eine Erniedrigung von* τ folgen. Wir können daher um so sicherer behaupten, dafs die Werthe von τ nicht zu hoch sind.

Hieraus folgt aber, dafs die berechneten Wärmecapacitäten der oberen Intervalle sicher *nicht zu grofs* im Verhältnifs zu den unteren sind, dafs also das Ansteigen der Capacität mit der Temperatur eher zu langsam, als zu rasch gefunden werden mufste.

Die folgende Tabelle enthält nun die Resultate dieser Versuche. Die mit P, P', t, t', τ, τ' und $\tau - \tau'$ überschriebenen Columnen brauchen keine Erklärung. Die nächste Columne enthält die arithmetischen Mittel aus t und τ und aus τ und t'. Ist die Curve der Capacitäten nahezu eine Gerade, so kann man die mittleren Capacitäten zwischen t und τ' und zwischen τ und t' nahe gleich setzen den Capacitäten der Mittel aus den Temperaturen. Die vorletzte Columne enthält die unter dieser Voraussetzung berechneten Verhältnisse der Capacitäten und die letzte die Zunahmen der Capacität per 1° C. von dem ersten Mittel zum zweiten.

No.	P Gewicht des Wassers im Calorimeter in Grammen	P' Gewicht des zugegossenen Wassers in Grammen	t Temperatur zu P	t' Temperatur zu P'	τ Temperatur der Mischung beobachtet	τ' Temperatur der Mischung berechnet für $C=1$	Differenz $\tau-\tau'$	$\frac{t+\tau}{2}$; $\frac{\tau+t'}{2}$	Verhältnifs der Wärmecapacitäten von t bis τ und τ bis t'	Zunahme der Wärmecapacität per 1° Cels.
1	1436,2	1432,0	0,96	6,61	3,74	3,711	+0,029	2,35 ; 5,123	$C'=1{,}01817\ C$	$\Delta C'=0{,}00655\ C$
2	1442,5	1442,5	0,36	8,65	4,505	4,481	+0,024	2,433 ; 6,578	$C'=1{,}01151\ C$	$\Delta C'=0{,}00278\ C$
3	1411,9	1410,4	1,41	6,94	4,18	4,157	+0,023	2,795 ; 5,56	$C'=1{,}01647\ C$	$\Delta C'=0{,}00596\ C$
4	1435,8	1433,3	0,71	10,965	5,825	5,803	+0,022	3,268 ; 8,395	$C'=1{,}00838\ C$	$\Delta C'=0{,}00163\ C$
5	1486,3	1484,2	1,48	9,595	5,558	5,511	+0,047	3,519 ; 7,576	$C'=1{,}02303\ C$	$\Delta C'=0{,}00568\ C$
6	1425,1	1422,9	1,84	9,435	5,67	5,612	+0,058	3,755 ; 7,553	$C'=1{,}03069\ C$	$\Delta C'=0{,}00808\ C$
7	1407,3	1406,6	3,26	7,335	5,311	5,285	+0,026	4,285 ; 6,323	$C'=1{,}02579\ C$	$\Delta C'=0{,}01265\ C$
8	1431,4	1431,0	3,995	9,355	6,675	6,659	+0,016	5,335 ; 8,015	$C'=1{,}01188\ C$	$\Delta C'=0{,}00445\ C$
9	1430,8	1429,7	5,453	9,554	7,49	7,491	−0,001	6,472 ; 8,522	$C'=0{,}99912\ C$	$\Delta C'=-0{,}00046\ C$
10	1432,9	1431,9	5,845	13,778	9,744	9,786	−0,042	7,795 ; 11,761	$C'=0{,}97882\ C$	$\Delta C'=-0{,}00534\ C$
11	1449,7	1438,4	6,275	13,2 6	9,754	9,763	−0,009	8,015 ; 11,525	$C'=0{,}99443\ C$	$\Delta C'=-0{,}00158\ C$

Aus diesen Werthen ersieht man Folgendes:

1. Die Differenzen $\tau - \tau'$ sind so klein, dafs sie die möglichen Versuchsfehler nur wenig übersteigen; es läfst sich also *mit voller* Strenge allerdings aus diesen Versuchen *kein* Beweis für eine merkliche Aenderung der Capacität innerhalb der ersten 11 Grade schöpfen.
2. Dennoch mufs zugegeben werden, dafs diese Versuche einen Einflufs der Dichtigkeitsanomalie in der von uns vermutheten Richtung *sehr wahrscheinlich* machen. Die gefundenen Abweichungen stimmen nämlich *der Richtung nach* auffallend mit unseren früher veröffentlichten Messungen überein, wenn sie auch der Gröfse nach sehr zurückbleiben.

Wir erlauben uns mit Rücksicht auf diesen zweiten Punkt Folgendes anzuführen. Unsere frühere Curve erreicht vor 7° das Maximum und senkt sich nach 11° wieder zur ursprünglichen Höhe nieder. Es müssen also hiernach alle Mischungsversuche innerhalb solcher Temperaturintervalle, welche zum gröfseren Theile in den aufsteigenden Theil der Curve fallen, positive Werthe für die Zahlen der letzten Columne liefern; wogegen dieselben negativ ausfallen müssen für Mischungsversuche, welche mit dem Intervall in den absteigenden Ast fallen. Theilt man nun die Versuche nach diesem Gesichtspunkte in zwei Gruppen, so müssen No. 1 bis inclusive No. 8 positive, No. 8 bis No. 11 negative Werthe ergeben. Dieſs ist nun in der That der Fall.

Berechnet man die mittlere Aenderung der Capacität in jeder der beiden Gruppen, so ist sie

in der 1. Gruppe 0,00597 per Grad
» » 2. » — 0,00246 » »

Wären diese Zahlen *ganz* verläfslich, so wäre also auch die Existenz eines Maximums in der Nähe von 7° nachgewiesen. Mit Rücksicht auf die obige Bemerkung, dafs die Versuche die Capacitäten der oberen Intervalle eher zu klein als zu grofs ergaben, wäre es immer noch denkbar, dafs die negativen Werthe der Zunahmen in Wahrheit

verschwinden, oder in sehr kleine positive zu verwandeln seyen: dann aber bleibt statt des Maximums immer noch eine Ecke stehen, wo die Curve von gröfserer Steilheit zu geringerer übergeht.

Da auch Hirn eine gröfsere Zunahme, als nach Regnault's Formel sich berechnet, gefunden, da endlich Regnault selbst eine derartige Abweichung in einigen Experimenten beobachtet hat, so sind wir geneigt, unsere Resultate für keinen Zufall zu halten, verzichten jedoch darauf aus den vorliegenden Werthen jetzt schon eine neue empirische Formel zu berechnen.

C. Schlufsbemerkungen.

Die Resultate unserer Untersuchung lassen sich also in folgende Punkte zusammenfassen.

I. Unsere früher veröffentlichten Messungen haben in Folge einer inzwischen entdeckten Fehlerquelle der angewendeten Methode viel zu grofse Abweichungen der Wärmecapacität des Wassers ergeben.

II. Unsere neueren Versuche ergaben noch immer Abweichungen in derselben Richtung, wie die früheren Messungen, sie sind aber zu klein, um mittelst der Quecksilberthermometer mit wünschenswerther Sicherheit nachgewiesen werden zu können.

III. Die neuen Messungen führten uns zu Resultaten, welche mit denen von Regnault, Hirn und Jamin in keinem Widerspruche stehen.

VI. *Ueber die Bestimmung des Verhältnisses der specifischen Wärmen der Luft; von Dr. W. C. Röntgen aus Holland.*

Die Bestimmung des Verhältnisses der specifischen Wärme der Luft bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volumen ist schon öfter der Gegenstand der Untersuchung gewesen. Wenn die Resultate der Versuche auch nicht in solcher Uebereinstimmung mit einander sind, wie man es bei der grofsen Bedeutung, die der gesuchte Werth für die Physik hat, wünschen möchte, so haben doch die zuverlässigeren Beobachtungen stets Zahlen geliefert, die nicht weit von $\frac{c_p}{c_v} = k = 1{,}41$ abweichen. In neuester Zeit ist indessen von Hrn. Kohlrausch, in diesen Annalen Bd. 136, S. 618, eine neue Bestimmung von k mitgetheilt, die einen wesentlich kleineren Werth, nämlich im Mittel 1,302 giebt. Obgleich Hr. Kohlrausch bei seinen Versuchen alle ihm nöthig scheinenden Vorsichtsmafsregeln eingehalten und alle Umstände die anscheinend von Einflufs seyn können, berücksichtigt hat, ist es ihm nicht gelungen, den Grund der Differenz zu ermitteln. In Folge dessen stellte ich mir, dazu angeregt von Hrn. Prof. Kundt, die Aufgabe, Aufschlufs über diesen Punkt zu erlangen, und dann womöglich, nach Beseitigung von nachgewiesenen störenden Einflüssen, Versuche zur Bestimmung von k anzustellen.

Die Arbeiten wurden, in so weit sie jetzt zum Abschlufs gekommen sind, im Laboratorium des Eidgenöss. Polytechnicums in Zürich ausgeführt.

Zu meinem Bedauern wurden dieselben in Zürich nicht beendigt, und sehe ich mich genöthigt, die Fortsetzung für einige Monate auszusetzen, da der Bau von neuen benöthigten Apparaten diese Zeit beansprucht. Bei der mir anscheinenden Wichtigkeit der Sache wollte ich jedoch mit der Ver-

öffentlichung nicht länger warten, und zwar um so mehr nicht, weil das vorhandene Material ein abgeschlossenes Ganze bilden kann.

Hr. Kohlrausch wendet in der angeführten Arbeit folgende Methode an: Unter dem Recipienten einer Luftpumpe liegt ein Metallbarometer und giebt den herrschenden Druck p_1 an, die Temperatur ist die der Umgebung; durch einen raschen Pumpenschlag wird nun die Luft dilatirt und gleich nachher der Verbindungshahn abgesperrt. Der Druck p_1 geht dadurch zuerst schnell auf den Werth p_2 herunter, steigt dann, nachdem abgeschlossen worden ist, langsamer auf p_3. Denn während des Dilatirens hat das Gas unter dem Recipienten Arbeit verrichten müssen, es hat eine sich nachher im Pumpenstiefel vorfindende Luftmenge in eine gewisse Geschwindigkeit versetzt, hat sich also dafür entsprechend abkühlen müssen. Diese entstandene Temperaturdifferenz, welche sich am Barometer als Druckdifferenz kenntlich macht, wird durch die Umgebung allmählig ausgeglichen und nach Verlauf einiger Zeit stellt das Barometer sich stationär auf p_3 ein. Geht aber eine Quantität vollkommenes Gas, dessen Zustand durch die drei Gröfsen, Druck p_1, specifisches Volumen v_1, absolute Temperatur T_1 gegeben ist, auf umkehrbarem Wege und ohne Zu- oder Abführung von Wärme über in den Zustand p_2 v_2 T_2, wird alsdann durch Erwärmung oder Abkühlung die Anfangstemperatur T_1 wieder hergestellt, mit der Bedingung, dafs während defs das Volumen constant bleibe, die Zustandsgröfsen also nachher p_3, v_2, T_1 heifsen würden, so findet folgende Beziehung statt:

$$k = \frac{\log p_1 - \log p_2}{\log p_1 - \log p_3}$$

Hr. Kohlrausch hat mit seiner Methode diesen Procefs zu verwirklichen gesucht und berechnet k nach einer Näherungsformel aus Obigem abgeleitet, indem anstatt

$\log \frac{x}{y}$ zersetzt wird $\frac{x-y}{y}$. (Die Einführung dieser Näherung beeinflufst das Resultat im vorliegenden Falle wenig).

Ich hatte nun gegen die angewendete Methode folgendes Bedenken: erstens, ob wohl der wirkliche Vorgang des Versuches mit den Annahmen, die der Berechnung zu Grunde liegen, in Uebereinstimmung sey, namentlich ob die schliefslich im Recipienten befindliche Luftmenge sich auf einem umkehrbaren Wege ausgedehnt habe, und zweitens ob während der ersten Hälfte des Processes nicht Wärme abo der zugeführt worden sey. Den zweiten Einwand hatte Hr. Kohlrausch, wenn auch nicht vollständig, doch anscheinend erledigt, indem er durch eine Correction diese jedenfalls vorhandene Fehlerquelle zu beseitigen sucht; ich glaubte daher anfangs mein Augenmerk hauptsächlich auf den ersten Punkt richten zu müssen. Ich liefs also einen Apparat anfertigen der den folgenden hauptsächlichen Bedingungen genügen sollte: Erstens sollte die darin abgeschlossene Luft schnell comprimirt werden können, ohne dafs die durch Reibung irgendwelcher bewegter Theile entstandene Wärme ihren Einflufs auf die Luft ausüben könnte; zweitens sollte das Gas bei der Compression durch Querschnittsänderungen keine beträchtlichen Geschwindigkeiten annehmen, und drittens sollten die Wände schlechte Wärmeleiter seyn und die Ablesung eines im Inneren befindlichen Metallbarometers gestatten.

In wiefern ich diese Zwecke erreichte, mag aus der schematischen Zeichnung des Apparates ersehen werden Fig. 1, Taf. VII. Ein Cylinder *A* (Höhe $0^m,210$, Durchmesser $0^m,100$) von festem Glase ist auf geeignete Weise auf einem hohlen gufseisernen Sockel befestigt; unten ist er durch eine Spiegelglasplatte verschlossen, in deren Mitte ein Hahn eingekittet ist; um seinen oberen Rand ist in einer Höhe von $0^m,110$ ein Ring von Glockengufs gekittet, über den ein zweiter ähnlicher mit leichter Friction verschiebbar ist; der luftdichte Verschlufs wird durch eine, so viel wie möglich, am unteren Rand angebrachte Verpackung hergestellt.

Der letztere Ring umfafst eine Glaskapsel *B* (Höhe $0^m,085$) die, wenn sie ganz heruntergedrückt ist, genau auf *A* pafst. Dieses Herunterdrücken, wodurch eine Compression der Luftmasse in *A* und *B* erfolgt, geschieht durch einen eisernen Hebel *CD*, der in *C* seinen Fixpunkt hat und bei *D* in einem Schlitz geführt wird, wo er durch zwei Schrauben *ab* regulirt wird. Diese Schrauben sind durch einen Draht mit einem Hipp'schen Chronoskop [1]) verbunden, welches in den Stromkreis eines Bunsen'schen Elementes eingeschaltet ist; bei *C* tritt der Strom in den Hebel sobald dieser in Berührung mit *a* oder *b* ist, während des Ueberganges von *a* nach *b* ist jedoch der Strom unterbrochen, und die Zeiger des Chronoskopes geben die Dauer dieser Unterbrechung, also die zur Compression nöthige Zeit an.

Um einen Vergleich mit den Versuchen von Hrn. Kohlrausch zu erlangen, stellte ich ebenfalls mehrere Versuchsreihen, mit Aus- und Einströmen von atmosphärischer Luft an. Dazu war oben auf dem Apparat ein THahn angebracht, dessen Oeffnungsdauer durch einen einfachen Mechanismus am Chronoskop abgelesen werden konnte.

Das Metallbarometer lag umgekehrt auf der Spiegelglasplatte und die Stellung seines Zeigers wurde mittelst eines Spiegels *E* und eines Fernrohrs abgelesen. Es dienten bei den Versuchen einige der besten Metallbarometer, welche mir Hr. Goldschmidt, Mechaniker in Zürich, verschaffen konnte; sie erforderten Alle eine vorherige Controlirung von 5 bis 5^{mm} mit dem Quecksilberbarometer, ja es stellte sich bald die Nothwendigkeit heraus, vor und nach jeder Versuchsreihe diese Controlirung vorzunehmen. Um dieses zu ermöglichen ohne dadurch eine Verunreinigung der sich einmal im Apparat befindenden trocknen Luft zu riskiren, wendete ich folgende Einrichtung an, Fig. 2, Taf. VII. Mit dem einen Canal des THahns ist durch eine Röhre ein gläsernes Manometer *A* verbunden, das vor dem Füllen mit der trocknen Luft leer ist; das Quecksilber befindet sich

1) Die Beschreibung dieses Instrumentes findet sich Mousson Leitfaden der Physik Bd. III, S. 464.

in einer Glaskugel B die einerseits mit dem Manometer, anderseits mit dem Apparat, durch welchen die Luft getrocknet wurde, verbunden ist; und zwar so, dafs, wie in der Zeichnung angegeben ist, ein Gasstrom ungehindert durchgehen kann. Hat dieses Durchströmen, wozu der untere Hahn des Apparates mit einem Aspirator verbunden wurde, lange genug gedauert, so wird die Kugel umgedreht und das Quecksilber füllt das Manometer, die Controlirung kann also einen Anfang nehmen; während der Versuche ist das Manometer durch den Hahn abgesperrt. Die Versuche gingen nun so vor sich, dafs ein Beobachter den Hebel zu drücken und das Chronoskop zu registriren hatte. Ein zweiter machte am Fernrohr die Ablesungen der drei Drucke p_1, p_2, p_3. Während des Ueberganges von p_2 auf p_3 sollte nun nach dem Vorgehen von Hrn. Kohlrausch die Abkühlung oder Erwärmung der Luft durch ihre Umgebung als Function der Zeit dargestellt werden, damit auf diese Weise eine Correction für die Wärmeabgabe oder Aufnahme während des Ueberganges von p_1 auf p_2 angebracht werden könne; der zweite Beobachter gab zu diesem Zweck mit dem Taster eines Morse'schen Telegraphenapparates jedesmal ein Zeichen, wenn der Zeiger des Metallbarometers einen Theilstrich passirte; nachher wurde dann der abgewickelte Papierstreifen mit einem verglichen, der in Secunden entsprechende Abschnitte getheilt war.

Ungefähr 60 Versuche wurden angestellt, die folgende Resultate lieferten:

I. Eine Versuchsreihe von 17 Versuchen mit trockener atmosphärischer Luft, wobei die Compression $p_2 - p_1$ fast durchgängig 56^{mm} war, ergab ohne Wärmeabgabecorrection als Gränzen $k = 1{,}300$ bis $k = 1{,}326$, die Compressionsdauer schwankte zwischen $t = 0{,}32$ bis $t = 0{,}17^{sec.}$.

II. 10 Versuche wie oben, $p_2 - p_1$ durchgängig 39^{mm} lieferten $k = 1{,}354$ bis $1{,}370$.

III. 8 Versuche wie oben $p_2 - p_1 = 34^{mm}$, $k = 1{,}290$ bis $1{,}363$, die Zeit bei allen diesen durchschnittlich $0{,}3^{sec.}$ Die

anderen Versuche ergaben ebenfalls sehr abweichende Resultate, so dafs ich zu folgender Ueberzeugung gerieth: Mit dem Metallbarometer von der vorliegenden Construction (und bessere fand ich trotz aller Bemühungen keine) liefsen sich keine vertrauenswerthe Versuche anstellen. Die Berechnung fordert mindestens eine Genauigkeit von $\frac{1}{10}^{mm}$ Quecksilber und diese läfst sich nicht erreichen; überdiefs ändern die Barometer, wie oben erwähnt, bei vielem Gebrauch und etwa starker Inanspruchnahme ihren Nullpunkt fortwährend. Schliefslich üben sie einen sehr nachtheiligen Einflufs durch ihre relativ grofse metallische Oberfläche auf die soviel wie möglich erwünschte Absperrung der Wärme während der Compression aus: sie sind, wie überhaupt jeder im Innern des Gefäfses sich befindende fremde Körper, d. h. ein solcher, der nicht mit seiner Oberfläche einen Theil der Wandungen ausmacht, sehr zu vermeiden, weil ihr Einflufs durch eine Correction, wie sie bei obigen Berechnungen angebracht worden ist, nicht wohl eliminirt werden kann: denn ich setze dabei, mit Zugrundelegung des Newton'schen Abkühlungsgesetzes (um bei der Compression zu bleiben), Folgendes voraus. Während der Compression geht in jedem Moment eine der Temperaturdifferenz proportionale Wärmemenge *verloren*, welche mit grofser Annäherung berechnet werden kann, wenn für dieses specielle Gefäfs durch Beobachtung das Abkühlungsgesetz bestimmt ist: dieses ist bei den Versuchen geschehen, indem während der Temperaturausgleichung die Druckabnahme als Function der Zeit dargestellt wurde. Befindet sich nun aufser dem Glase noch ein leitender Körper im Gefäfs, so geht während der Compression nicht alle Wärme verloren, sondern ein Theil wird diesem Körper abgegeben, der nun während der Temperaturausgleichung diese Wärme jedenfalls theilweise wieder dem Gase abgiebt. Das Gesetz, welches ich also beobachtete, hat keine Gültigkeit auf die Compressionsperiode. Diese Bedenken gegen die Anwendung eines Metallbarometers überzeugten mich von der Nothwendigkeit eine andere Vorrichtung zu treffen und

ich verfiel nach langem Versuchen endlich auf folgende Construction Fig. 3, Taf. VII.

Anstatt der Spiegelglasplatte brachte ich eine auf einen Ring gelöthete kreisförmig gewellte Platte von Metallblech an, zuerst eine von Messingblech, später wegen mehr constanter Elasticität, von Neusilberblech, wie sie in kleinen Dimensionen für die Aneroïdbarometer benutzt werden. Diese Platten nun, welche mir Hr. Mechaniker Goldschmidt herstellte, liefsen nichts zu wünschen übrig und machten den Apparat zu einem der empfindlichsten und zugleich regelmäfsigsten Druckdifferenzmesser. Die Bewegung der Platte wurde durch ein Stückchen Schilf auf einen kleinen Silberspiegel *ab* übertragen, der um eine Axe bei *a* drehbar ist; parallel dieser Axe ist ein zweiter länglicher Spiegel *cd*, welcher so gestellt wurde, dafs eine vertikale Scale *BC* bei der Drehung des kleinen Spiegels immer im Gesichtsfeld des Ablesungsfernrohrs *A* blieb; die Entfernung der Scale vom Apparat betrug ungefähr 2 Meter. Allerdings wäre es nun sehr erwünscht gewesen, dafs die Bewegung der Platte unabhängig sey vom äufseren Atmosphärendruck; wie wohl diefs nun auch nicht sehr complicirte Mittel erforderte, so unterliefs ich die Vorrichtung vorläufig, da bei der kurzen Dauer eines Versuches dieser Einflufs nicht merklich in Betracht kam.

Der Apparat wurde nun auf eine feste Mauer aufgestellt und eine Reduction der Scalentheile auf Millim. Quecksilber vorgenommen, indem von je 5 bis 5 Theilstrichen der zugehörige Manometer-, Barometer und Thermometerstand abgelesen wurde. Die Resultate wurden graphisch aufgetragen und konnten, ohne vollständig wiederholt werden zu müssen, zu vielen Versuchsreihen gebraucht werden. Ein Scalentheil entsprach ungefähr $\frac{1}{2}^{mm}$ Quecksilber.

Ich gehe nun über zu den Resultaten der Versuche und gebe zuerst einige Reihen mit der Messingplatte angestellt. Die einzelnen Versuche sind unter einander nicht sehr übereinstimmend, wie aus den Werthen von *k* ersichtlich ist, die Mittelwerthe jedoch stimmen leidlich.

I. 18 Versuche mit Ausströmen von gewöhnlicher atmosphärischer Luft ins Freie, ohne Wärmeaufnahmecorrection. Es war $p_1 - p_2$ im Maximum $22{,}40^{mm}$, im Minimum $2{,}59^{mm}$ Quecksilber. Der Werth von k lag zwischen 1,316 und 1,231. Die Ausströmungszeit schwankte zwischen $t = 0{,}28$ in $t = 0{,}56^{sec}$, Mittelwerthe der 18 Versuche, $k = 1{,}293$.

II. 11 Versuche wie oben.

$p_1 - p_2$ im Maximum $9{,}50^{mm}$, im Minimum $0{,}96^{mm}$ Quecksilber $k = 1{,}297$ bis $k = 1{,}275$; $t = 0{,}35$ bis $t = 0{,}59^{sec}$. Mittelwerth aus 11 Versuchen $k = 1{,}284$.

III. 15 Versuche wie oben, theilweise mit Wärmeaufnahmecorrection; $p_1 - p_2$ im Maximum $8{,}70^{mm}$, im Minimum $5{,}26^{mm}$ Quecksilber ohne Wärmeaufnahmecorrection $k = 1{,}300$ bis $k = 1{,}272$; $t = 0{,}33$ bis $t = 0{,}53^{sec}$. Mittelwerth aus 15 Versuchen $k = 1{,}289$.

Die Wärmeaufnahmecorrection erhöht den Werth auf $k = 1{,}297$.

Nun folgen die Versuche mit der Neusilberplatte:

I. 15 Versuche mit Ausströmen von gewöhnlicher atmosphärischer Luft ins Freie, $p_1 - p_2$ im Maximum $12{,}60^{mm}$, im Minimum $7{,}11^{mm}$ Quecksilber. Um den Gang der Versuche und der Rechnung zu zeigen, führe ich bei dieser Reihe sämmtliche Tabellen bei, wie sie sich in meinem Notizbuch befinden:

Mittlerer Barometerstand während der Versuche [1]) $719{,}00^{mm}$.

Mittlere Temperatur $18°{,}2$ C.

Nullpunkt der Scale 404,5.

1) Es genügt, wie die Rechnung zeigt, bei kleinen Schwankungen überall einen mittleren Barometerstand auszuführen.

Nummer der Versuche	Auf der Scale beobachtete Werthe von p_1	p_2	p_3	Stellung des Chronoskopen in Secunden 1,029
1	331,0	381,2	370,0	1,658
2	242,5	327,2	308,5	2,336
3	308,5	369,2	356,5	3,029
4	252,0	327,3	310,8	3,676
5	310,8	359,2	348,8	4,264
6	258,0	337,2	319,8	4,939
7	238,9	322,3	303,9	5,640
8	303,9	366,3	352,9	6,330
9	299,7	360,0	347,2	7,004
10	243,2	326,5	308,0	7,671
11	308,0	367,2	354,9	8,355
12	254,0	335,8	318,0	9,118
13	318,0	373,0	361,5	9,818
14	249,0	330,0	312,0	0,589
15	312,0	370,0	358,0	1,335

Nummer der Versuche	Ueberdrucke in Scalentheile			Auf d. Curve abgestochene entsprechende Mllm. Quecksilber			Nach der Formel $k = \frac{\log p_1 - \log p_2}{\log p_1 - \log p_3}$ berechnete Werthe	Dauer d. Ausströmens t in Secunden	Werthe von k mit Berücksichtigung d. Wärmeaufnahme
1	73,5	23,3	34,5	11,06	3,60	5,27	1,278	0,629	—
2	162,0	77,3	96,0	24,20	11,60	14,29	1,274	0,678	—
3	96,0	35,3	48,0	14,29	5,35	7,27	1,275	0,693	—
4	152,5	77,2	93,7	22,70	11,59	13,97	1,275	0,647	1,293
5	93,7	45,3	55,7	13,97	6,87	8,38	1,271	0,590	1,288
6	146,5	67,3	84,7	21,85	10,13	12,62	1,272	0,675	1,287
7	165,6	82,2	100,6	24,72	12,30	15,00	1,280	0,701	1,297
8	100,6	38,2	51,6	15,00	5,78	7,78	1,278	0,690	1,297
9	104,8	44,5	57,3	15,61	6,76	8,64	1,271	0,674	1,290
10	161,3	78,0	96,5	24,10	11,69	14,37	1,278	0,667	1,293
11	96,5	37,3	49,6	14,37	5,65	7,50	1,271	0,684	1,290
12	150,5	68,7	86,5	22,48	10,36	12,93	1,271	0,763	1,289
13	86,5	31,5	43,0	12,93	4,75	6,51	1,276	0,700	1,296
14	155,5	74,5	92,5	23,23	11,20	13,80	1,276	0,771	1,294
15	92,5	34,5	46,5	13,80	5,22	7,07	1,276	0,746	1,294

Aus diesen Zahlen ergiebt sich im Mittel

k **ohne Wärmeaufnahmecorrection = 1,275**

k **mit » » = 1,295.**

II. Es ist nun wahrscheinlich, dafs der durch Wärmeaufnahme hineinkommende Fehler um so kleiner ist, je mehr Luft in der gleichen Zeit ausströmt, vermehre ich also die Ausströmungsgeschwindigkeit, so müssen richtigere Werthe erhalten werden. Ich versuchte diefs, indem ich anstatt die Luft ins Freie ausströmen zu lassen, ihr Gelegenheit gab, sich in einem stark luftverdünnten Raum auszubreiten. Ich erhielt aus 15 Versuchen, bei denen $p_1 - p_2$ im Maximum $19{,}55^{mm}$ und die Zeit jedesmal wenig von $0{,}20^{sec.}$ verschieden war, als Mittelwerth, ohne dafs dabei eine Wärmeaufnahmecorrection möglich war:

$$k = 1{,}296.$$

III. Der Vollständigkeit wegen führte ich auch einige Versuche mit Einströmen von atmosphärischer Luft aus und rechnete dabei nach der Formel [1])

$$k = \frac{p_2 - p_1}{p_3 - p_2}$$

Aus 10 Versuchen $p_2 - p_1$ im Maximum $18{,}66^{mm}$, im Minimum $10{,}06^{mm}$ Quecksilber, die Zeit im Mittel $0{,}25^{sec.}$, Mittelwerth ohne Wärmeaufnahmecorrection $k = 1{,}285$.

IV. Es folgen nun 2 Versuchsreihen, wobei gewöhnliche atmosphärische Luft durch ein rasches Herunterdrücken des Hebels comprimirt wurde; diese 42 Versuche zeigen unter sich eine sehr gute Uebereinstimmung; $p_2 - p_1$ im Maximum $21{,}70^{mm}$, im Minimum $16{,}02^{mm}$ Quecksilber, die Zeit war durchschnittlich $0{,}20^{sec.}$, Wärmeabgabecorrection konnte nicht vorgenommen werden. Mittelwerth $k = 1{,}271$. Dieser Werth ist nun auffallend klein, besonders weil eine etwas langsamere Compression ebenfalls ohne Wärmeabgabecorrection einen gröfseren Werth gab; (so gaben 7 Versuche den Mittelwerth $k = 1{,}282$, wenn $t = 0{,}40^{sec.}$) Die Ursache ist zu suchen in einem Constructionsfehler des Apparates: durch den sehr raschen, heftigen Druck wurde der Apparat etwas zusammengedrückt und diese bei langsamer Bewegung nicht auftretende Fehlerquelle wirkt im

1) Bauschinger, Ueberströmen von Gasen. Schlömilch Zeitschrift für Math. und Physik VIII, S. 81.

Sinne einer Verkleinerung von k. Einige Versuche zeigten wirklich, dafs eine Verstellung der Scala von 2,4 Theilstrichen stattfand; führe ich diefs in Rechnung, so steigt das Mittel auf

$$k = 1{,}292.$$

V. 28 Versuche mit Compression von gewöhnlicher atmosphärischer Luft und zwar die meisten mit Wärmeabgabecorrection. Die Zeit war bei allen fast immer gröfser als $1^{sec.}$, $p_2 - p_1$ im Maximum $24{,}70^{mm}$, im Minimum $20{,}50^{mm}$ Quecksilber.

Mittelwerth von 28 Versuchen ohne Wärmeabgabecorrection . . . . . $k = 1{,}264$

Mittelwerth von 21 Versuchen mit Wärmeabgabecorrection . . . . . $k = 1{,}290$.

Aus den Resultaten dieser Versuche geht nun unzweifelhaft hervor, dafs die gefundenen Werthe von k, wenn sie auch bei verschiedenen Methoden keine erhebliche Differenz darbieten, kleiner sind als der von Hrn. Kohlrausch, wiewohl ich doch durch Anwendung von Compression geglaubt hatte, denselben bedeutend zu erhöhen. Der erste Einwand den ich gegen die Methode von Hrn. K. machte, fällt dadurch weg, und es blieb also noch der zweite zu erledigen; es fragt sich also: ob der Einfluſs der während des Ausströmens von dem Gase aufgenommenen Wärme durch die angebrachte Correction genügend eliminirt worden sey.

Von vornherein kann man sagen, dafs, wenn diefs der Fall wäre, und man verkleinerte die Wandoberfläche im Verhältnifs zum Volumen, indem alle anderen Verhältnisse die nämlichen blieben, dadurch der Einfluſs dieser ungenügenden Correction verringert werden müfste; und umgekehrt vergröfserte man die Wandoberfläche, so müfste dieser Einfluſs merkbarer werden. Ein ähnlicher Fall findet in der Abhandlung von Prof. Kundt, über Schallgeschwindigkeit in Röhren statt [1]), es wird da durch Versuche nachgewiesen,

1) Pogg. Ann. Bd. CXXXV, S. 337.

was auch Hr. Kirchhoff theoretisch bewiesen hat [1]), dafs während der kurzen Dichtigkeitsänderungen beim Schalle Wärme von den Röhrenwandungen aufgenommen, respective ihnen abgegeben, und in Folge dessen die Schallgeschwindigkeit verringert wird.

Ich stellte zu dem Zwecke einige Versuche an, indem eine Papierrolle in den Apparat gesteckt wurde, und bekam dabei so kleine Werthe von k ($k = 1{,}161$ bis $k = 1{,}225$), dafs es mir jetzt unbedingt nothwendig schien, den Apparat gegen einen gröfseren zu vertauschen. Ich nahm einen 70 Litres haltenden Glasballon, worin seitwärts eine $0^m{,}115$ weite Oeffnung ausgebohrt wurde; vor dieser Oeffnung wurde eine Neusilberplatte von der angegebenen Construction befestigt, deren Bewegung auf einen kleinen Spiegel übertragen wurde. Fig. 4, Taf. IV verdeutlicht die Einrichtung. Das Spiegelchen a ist um eine in Glaskörnern (bb) ruhende Axe drehbar. Zwei Federn (be) tragen die Glasstückchen und sind an einem Holzstück ($cdcd$) befestigt. Die Ablesung geschieht auf die nämliche Weise wie oben angegeben. Am Halse des Ballons ist ein Hahn mit weiter Oeffnung gekittet, der ebenfalls so eingerichtet ist, dafs eine Bestimmung der Oeffnungsdauer möglich ist.

Ich war nun freilich durch diese Einrichtung darauf hingewiesen, nur Versuche mit Ein- und Ausströmen anstellen zu können, allein ich glaube auf Grund der gemachten Versuche, die wie gesagt auf keinen erheblichen Unterschied in den Resultaten der Compressions-, Ein- oder Ausströmungsmethode hinweisen, ohne Bedenken diese letztere Methode zu einer Bestimmung von k anwenden zu können. Es sey mir dazu noch folgende Erläuterung erlaubt: denke man sich den Inhalt des Gefäfses ACD, Fig. 5, wo bei A Luft ausströmt im Moment der Abschliefsung durch eine Fläche DB, so in zwei Theile getrennt, dafs sämmtliche Gastheilchen, welche sich im Raum $DEBCD$ befinden, in Verhältnifs zu denen in der Mündung eine verschwindend

1) Pogg. Ann. Bd. CXXXIV, S. 177.

kleine Ausströmungsgeschwindigkeit haben [1]), der Druck in dem Raum also überall mit gestatteter Annäherung gleich zu setzen ist; dafs weiter die Gastheilchen, welche diese Geschwindigkeit überschreiten im Raum *ADEBA* und aufserhalb der Mündung liegen, so hat die Gasmenge *DEBCD* sich von *FCG* auf *DEBCD* auf umkehrbarem Wege ausgedehnt; auf diesem Theil wäre also die angeführte Formel anwendbar; von der Gasmenge *ABEDA* ist dieſs nicht der Fall, wäre diese nun aber gegen die erste sehr klein, wobei als günstiger Umstand die immer allmählich stattfindende Verengerung der Mündung beim Abschliefsen mittelst eines Hahns zu erwähnen ist, so kann der Fall eintreten, dafs kein merklicher Fehler begangen wird, wenn die Berechnung auf die ganze Gasmenge *ABCDA* angewendet wird; ich glaube dieses nun bei dem vorliegenden Apparat, wo die Mündung kurz ist, thun zu können, behalte mir aber doch vor, später Versuche über die Richtigkeit dieser Meinung anzustellen [2]). Endlich will ich noch bemerken, dafs vielleicht eine allerdings kleine Fehlerquelle bei den angegebenen Versuchen mit dem Compressionsapparat darin zu suchen ist, dafs die zweite Periode, welche eine Temperaturausgleichung bei constantem Volumen darstellen sollte, nicht genau erfüllt worden ist: die Platte ändert nämlich bei Druck-Erhöhung oder Erniedrigung das Volumen naturgemäfs immer; bei einem grofsen Gefäfs ist dieser Einfluſs gewifs verschwindend.

Mit diesem Apparat nun führte ich einige Reihen von Versuchen aus, die ich aber unterbrach, sobald ich mich überzeugt hatte, dafs sich der Werth von k merklich gröfser und nahezu gleich 1,41 ergab; und zog es vor, zunächst

1) Die Gränze des Verschwindens würde für unseren Fall da liegen, wo diese Geschwindigkeit nur noch einen solchen Einfluſs auf die Berechnung von k hat, dafs der dadurch hineingebrachte Fehler innerhalb der gestellten Fehlergränzen fällt. Auf die Ausführung eines theoretisch genauen umkehrbaren Processes mufs man überhaupt verzichten.

2) Siehe über Ausströmen von Gasen aus Gefäfsmündungen, Bauschinger Abhandlung in Schlömilch Zeitschrift für Phy. und Math. B. VIII und a. a. O. die Bemerkungen von Clausius.

noch Versuche nach derselben Methode anzustellen mit einem ungefähr 800 Litres haltenden Windkessel des eidg. Polytechnicums, welchen mir die Güte des Hrn. Zeuner zur Benutzung überliefs. In der oben citirten Abhandlung von Prof. Kundt wird gezeigt, dafs es für die Schallgeschwindigkeit in Röhren einen gewissen Röhrendurchmesser giebt, bei dem der Einfluſs der Wandungen aufhört merklich zu seyn. Ich konnte daraus schliefsen, dafs es auch in meinem Falle eine Gränze des Verhältnisses zwischen Wandoberfläche und Volumen gäbe, wo ich eine Fehlerquelle in der Wärmeabgabe oder Aufnahme nicht mehr zu befürchten hätte. Ob ich diese Gränze erreicht habe mit dem 70 Litres grofsen Ballon, liefs sich entscheiden durch einen Vergleich der Werthe von k, die mit dem Ballon und mit dem 800 Litres grofsen Windkessel erhalten wurden.

Wenn ich auch nun diese Frage nicht definitiv lösen kann, weil wie gesagt nicht hinreichende Versuche mit dem Glasballon vorliegen, so genügten die Resultate doch vollständig, um mir zu zeigen, dafs der mit beiden Apparaten erhaltene Werth von k in der Nähe von 1,41 liegt, und führt mithin diese Voruntersuchung zu dem folgenden wichtigen Resultat:

Die Versuche mit dem kleinen Compressionsapparat, auf welche Weise auch und mit Rücksicht auf alle bekannten Einflüsse angestellt, liefern stets Werthe von k, die nicht über den von Kohlrausch gefundenen hinauskommen; es steigt aber sofort dieser Werth, wenn der Apparat gegen einen von gröfserem Volumen vertauscht wird, bleiben auch alle anderen Umstände dabei die nämlichen; *die ersten Werthe und der von Hrn.* Kohlrausch *gefundene sind somit zu klein und zwar weil bei den Versuchen das Verhältnifs der Wandoberfläche zu dem Volumen des benutzten Gefäfses ein so ungünstiges ist, dafs trotz einer angebrachten Correction der Einfluſs der Wände nicht eliminirt werden kann.*

Ist nun diese Fehlerquelle beseitigt, so sehe ich keine

Schwierigkeiten mehr zu einer genauen Bestimmung von k zu gelangen, weil die oben beschriebene Methode mit noch einigen nicht principiellen Veränderungen, die ich noch vornehmen will, eine zuverlässige ist. Diese Bestimmung hoffe ich sobald wie möglich vorzunehmen.

VII. *Ueber eine Intensitätsmessung des Schalles;* von *August Heller*,

Prof. d. Physik an d. K. Ober-Realschule zu Ofen.

Im 134. Bande dieser Annalen befindet sich eine Abhandlung von Hrn. Prof. Kirchhoff, welche von dem Einfluſs der Reibung und Wärmeleitung der Luft auf die Schallgeschwindigkeit in einer Luftmasse, die durch eine Röhre von kreisförmigem Querschnitt begränzt wird, handelt. Hr. Kirchhoff erhält dort für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Schallwellen in einer Röhre eine Formel, welche hinsichtlich ihrer Form mit der — bloſs unter Berücksichtigung der Reibung — von Helmholtz [Verhandlungen des naturhistorisch-medizinischen Vereins zu Heidelberg, Bd. III, S. 16] abgeleiteten vollkommen übereinstimmt, in welcher aber jene Reibungsconstante der Luft eine andere Bedeutung hat. Kirchhoff's Formel ist nämlich die folgende:

$$v = v_0 \left(\frac{\gamma}{2r\sqrt{\pi n}}\right)$$

wo v_0 die Geschwindigkeit des Schalles in freier Luft, v dieselbe in der Röhre, r den Radius der letztern, n die Schwingungszahl des als einfach vorausgesetzten Tones und γ eben jene Constante bedeutet, welche sowohl die Reibung als Wärmeleitung der Luft in sich enthält.

Ueber den Werth dieser Gröfse γ wurde bisher nichts veröffentlicht, so daſs wir denselben auch nicht einmal annäherungsweise kennen.

Hr. Kirchhoff hat mir die Ausführung einer Versuchsmethode vorgeschlagen, mittelst deren sich die Intensität von Schallschwingungen direkt messen läfst, woraus sich dann der Werth jener Gröfse berechnet, überdiefs hatte er die Güte für diese Versuche die nöthigen Formeln selbst abzuleiten, mittelst welcher man aus den Versuchsresultaten die gesuchte Constante für die atmosphärische Luft bestimmen kann.

Der Grundgedanke dieser Versuche ist im Folgenden angegeben. (Siehe Fig. 6, Taf. VII.)

Vor einer dickwandigen Metallröhre, deren Länge mittelst eines verschiebbaren Stempels beliebig geändert werden konnte, war eine Stimmgabel aufgestellt, welche durch den Violinbogen gestrichen, die Luftsäule in der Röhre in stärkeres oder geringeres Mittönen brachte, je nachdem der Stempel eingestellt war. Entsprach die Länge der also begränzten Luftsäule einer ungeraden Anzahl von Viertelwellenlängen des Stimmgabeltones, so erreichte die Resonanz ihr Maximum.

In unmittelbarer Nähe dieser Schallröhre befand sich ein Resonator, bestehend aus einem cylindrischen Glasgefäfse, das seitlich mit einer Oeffnung versehen und dessen oberes offenes Ende mit einer Membran verschlossen war. Die an der Seite des Gefäfses angebrachte Oeffnung setzte die Luft des Resonators in Communication mit jener des freien Luftraums. Die Dimensionen des Resonatorgefäfses und dessen Oeffnung waren so gewählt, dafs der Eigenton desselben nahe dem der Stimmgabel unison war. Sowohl die Schallröhre als der Resonator waren so dickwandig, dafs man ein Mitschwingen der Wände nicht zu besorgen hatte. Auf der Membran safs auf einem Holzstäbchen ein Glasfaden, welcher auf den Ton der Stimmgabel abgestimmt war.

Wurde nun der Stempel so eingestellt, dafs die Länge der Luftsäule in der Schallröhre *ein* oder *drei* Viertel der Wellenlänge des angewendeten Tones betrug, so gerieth diese, wenn die Stimmgabel vor der Röhre zum Tönen gebracht wurde in ausgiebige stehende Schwingungen, welche

sich dem in der Nähe befindlichen Resonator mittheilten, dergestalt, dafs durch dessen Membran der abgestimmte Glasfaden ebenfalls in starke Schwingungen gerieth. Die Elongation des Endes desselben gab dann in einer bestimmten Einheit die Intensität der Resonanz der Luftsäule in der Schallröhre bei einer bestimmten Intensität der Tonquelle.

Es folgt nun die von Hrn. Prof. Kirchhoff ausgeführte Ableitung der nöthigen Formeln.



Eine cylindrische Röhre communicirt durch ihr eines Ende mit einem gröfsern Luftraum; in der Röhre in genügender Entfernung von diesem Ende bestehen ebene Tonwellen; der Querschnitt A ist in der Region der ebenen Wellen.

Für einen Punkt des Luftraumes sey Q die Geschwindigkeit nach irgend einer Richtung oder der nach einer Ordinate genommene Differentialquotient dieser (oder Druck oder Verrückung).

Für den Fall, dafs die Bewegung allein durch den Querschnitt A hervorgebracht wird, und dafs die Geschwindigkeit dieses Querschnittes (u)

$$= \sin 2\pi nt$$

ist, sey

$$Q = Q' \cos 2\pi nt + Q'' \sin 2\pi nt.$$

Für den Fall, dafs die Bewegung allein durch den Querschnitt A hervorgebracht wird und für ihn

$$u = G \sin(2\pi nt + \delta)$$

ist, ist dann

$$\begin{aligned} Q &= GQ'(\cos 2\pi nt + \delta) + GQ'' \sin(2\pi nt + \delta) \\ &= G(Q' \cos\delta + Q'' \sin\delta)\cos 2\pi nt \\ &\qquad + G(Q'' \cos\delta - Q' \sin\delta)\sin 2\pi nt. \end{aligned}$$

Ist sonst noch eine Tonquelle vorhanden, welche, wenn der Querschnitt A ruhte

$$Q = q' \cos 2\pi nt + q'' \sin 2\pi nt$$

machen würde, so ist, wenn der Querschnitt die angegebene Bewegung hat:

$$(\mathrm{I})\quad Q = (q' + G(Q'\cos\delta + Q''\sin\delta))\cos 2\pi n t + (q'' + G(Q''\cos\delta - Q'\sin\delta))\sin 2\pi n t.$$

Nun setze man zunächst $Q =$ dem Werthe von $\frac{\partial u}{\partial x}$ für den Querschnitt A, welchen Werth man durch P bezeichne, während P', P'', p', p'' die Werthe seyn sollen, die dann Q', Q'', q', q'', annehmen. Zugleich setze man:

$$P = \alpha G \sin(2\pi u t + \tau)$$

dann hat man nach (I)

$$G\alpha\sin\tau = p' + G(P'\cos\delta + P''\sin\delta)$$
$$G\alpha\cos\tau = p'' + G(P''\cos\delta - P'\sin\delta)$$

woraus folgt:

$$p'\sin\delta + p''\cos\delta = G(\alpha\cos(\delta - \tau) - P'')$$
$$p'\cos\delta - p''\sin\delta = G(\alpha\sin(\delta - \tau) - P')$$

also:

$$(\mathrm{II})\quad G^2 = \frac{p_i^2 + p_{ii}^2}{(\alpha\cos(\delta-\tau) - P'')^2 + (\alpha\sin(\delta-\tau) - P')^2}$$

Es soll nun α und $(\delta - \tau)$ unter der Voraussetzung berechnet werden, dafs der Querschnitt $x = 0$ fest ist; bei dieser Berechnung kann der Anfangspunkt der Zeit beliebig gelegt, also gesetzt werden:

$$u = C\{e^{m'x}\sin(2\pi n t + m''x) - e^{-m'x}\sin(2\pi n t - m''x)\}$$
$$= C\cos 2\pi n t \sin m''x(e^{m'x} + e^{-m'x}) + C\sin 2\pi n t\cos m''x(e^{m'x} - e^{-m'x})$$
$$= C\sqrt{e^{2m'x} + e^{-2m'x} - 2\cos 2m''x}\,\sin(2\pi n t + \delta)$$

wo:

$$\sqrt{e^{2m'x} + e^{-2m'x} - 2\cos 2m''x}\,\sin\delta = \sin m''x(e^{m'x} + e^{-m'x})$$
$$\sqrt{e^{2m'x} + e^{-2m'x} - 2\cos 2m''x}\,\cos\delta = \cos m''x(e^{m'x} - e^{-m'x})$$

Ferner ist:

$$P = C\cos 2\pi n t\{m'\sin m''x(e^{m'x} - e^{-m'x}) + m''\cos m''x(e^{m'x} + e^{-m'x})\}$$
$$+ C\sin 2\pi n t\{m'\cos m''x(e^{m'x} + e^{-m'x}) - m''\sin m''x(e^{m'x} - e^{-m'x})\}$$
$$= C\sqrt{m'^2 + m''^2}\,\sqrt{e^{2m'x} + e^{-2m'x} + 2\cos 2m''x}\sin(2\pi n t + \tau)$$

wo:

$$\sqrt{m'^2+m''^2}\,\sqrt{e^{2m'x}+e^{-2m'x}+2\cos 2m''x}\sin\tau$$
$$=m'\sin m''x(e^{m'x}-e^{-m'x})+m''\cos m''x(e^{m'x}+e^{-m'x})$$
$$\sqrt{m'^2+m''^2}\,\sqrt{e^{2m'x}+e^{-2m'x}+2\cos 2m''x}\cos\tau$$
$$=m'\cos m''x(e^{m'x}+e^{-m'x})-m''\sin m''x(e^{m'x}-e^{-m'x})$$

Daraus folgt:

$$\alpha=\sqrt{m'^2+m''^2}\,\frac{\sqrt{e^{2m'x}+e^{-2m'x}+2\cos 2m''x}}{\sqrt{e^{2m'x}+e^{-2m'x}-2\cos 2m''x}}$$

und:

$$\sqrt{m'^2+m''^2}\,\sqrt{e^{2m'x}+e^{-2m'x}+2\cos 2m''x}$$
$$\sqrt{e^{2m'x}+e^{-2m'x}-2\cos 2m''x}\cos(\delta-\tau)$$
$$=m'(e^{2m'x}-e^{-2m'x})+2m''\sin 2m''x$$
$$\sqrt{m'^2+m''^2}\,\sqrt{e^{2m'x}+e^{-2m'x}+2\cos 2m''x}$$
$$\sqrt{e^{2m'x}+e^{-2m'x}-2\cos 2m''x}\sin(\delta-\tau)$$
$$=2m'\sin 2m''x-m''(e^{2m'x}-e^{-2m'x})$$

also:

$$\alpha\cos(\delta-\tau)=\frac{m'(e^{2m'x}-e^{-2m'x})+2m''\sin 2m''x}{e^{2m'x}+e^{-2m'x}-2\cos 2m''x}$$
$$\alpha\sin(\delta-\tau)=\frac{2m'\sin 2m''x-m''(e^{2m'x}-e^{-2m'x})}{e^{2m'x}+e^{-2m'x}-2\cos 2m''x}$$

oder, wenn man m'^2 vernachlässigt:

$$\alpha\cos(\delta-\tau)=m''\operatorname{cottg}m''x$$
$$\alpha\sin(\delta-\tau)=m'\left(\operatorname{cottg}m''x-\frac{m''x}{\sin^2 m''x}\right)$$

Diese Werthe denke man sich in die Gleichung (II) gesetzt, so hat man G als Function von x dargestellt.

Nun verstehe man in (I) unter Q die Verrückung des Endes des Glasfadens, was erlaubt ist.

Ist a die zu messende Amplitude, so ist also:
$a^2=(q'+G(Q'\cos\delta+Q''\sin\delta))^2+(q''+G(Q''\cos\delta-Q'\sin\delta))^2$
ist der Querschnitt A fest, so ist:

$$a^2=q'^2+q''^2.$$

Man nehme an, dafs im letzteren Falle a unmerklich, also q' und q'' verschwindend klein sind, dann ist im Allgemeinen

$$a^2=G^2(Q'^2+Q''^2)$$

Q' und Q'' sind von x unabhängig; bei variablem x ist bei einer gewissen Einheit also

$$G = a.$$

Die Maxima von G sind bestimmt durch:

$$\left\{P' - m'\left(\operatorname{cottg} m''x - \frac{m''x}{\sin^2 m''x}\right\}^2 + \left\{P'' - m''\operatorname{cottg} m''x\right\}^2 = 0 \text{ (Minimum)}.$$

Da m' sehr klein, so mufs für die Maxima

$$m''\operatorname{cottg} m''x = P''.$$

Für das erste Maximum sey

$$x = l,$$

für das zweite ist dann

$$x = l + \frac{\pi}{m''}.$$

Sind G_1 und G_2 die beiden Maxima, so ist also:

$$\text{(III)} \quad \frac{G_1^2}{G_2^2} = \frac{\left(P' - m'\left(\operatorname{cottg}(m''l+\pi) - \frac{(m''l+\pi)}{\sin^2(m''l+\pi)}\right)\right)^2}{\left(P' - m'\left(\operatorname{cottg} m''l - \frac{m''l}{\sin^2 m''l}\right)\right)^2}$$

Es soll weiter G beobachtet seyn für einen Werth von x in der Nähe von l; man hat dann:

$$\text{(IV)} \quad \frac{G_1^2}{G^2} = \frac{m''^2(\operatorname{cottg} m''l - \operatorname{cottg} m''x)^2 + \left(P' - m'\left(\operatorname{cottg} m''x - \frac{m''x}{\sin^2 m''x}\right)\right)^2}{\left(P' - m'\left(\operatorname{cottg} m''l - \frac{m''l}{\sin^2 m''l}\right)\right)^2}$$

Aus (III) ist dann $\frac{m_i}{P'}$ und aus (IV) P' zu berechnen, wodurch auch m' bekannt wird.

Wie sich aus dem Vorstehenden ergiebt, handelte es sich um die Messung der Intensität der Resonanz im Schallrohre bei drei verschiedenen Längen desselben und zwar bei *einem* und *drei* Viertel der Wellenlänge des Tones, sowie bei einer Einstellung, welche sich nur wenig von der für das erste Viertel der Wellenlänge unterschied. Letztere Röhrenlänge war so gewählt, dafs die entsprechende Schwingung des Glasfadens etwa die Hälfte von der der stärksten Resonanz ausmachte.

Der schwingende Glasfaden war beleuchtet, so dafs er während seiner Bewegung eine helle Dreiecksfläche beschrieb. Die Elongation seines Endes wurde mittelst eines Ophthalmometers gemessen. Es handelte sich nun darum, jene drei Intensitäten bei gleicher Intensität der erregenden Tonquelle. d. i. bei gleicher Elongation der Stimmgabelzinken zu erhalten. Diefs wurde auf folgende Weise bewerkstelligt. Auf dem Ende der einen Zinke waren in geringer Entfernung parallel zu einander zwei kurze Glasfädchen mit Klebwachs befestigt. Wurde die Gabel gestrichen, so beschrieb jedes dieser Fädchen eine leuchtende Rechtecksfläche. Diese beiden Flächen deckten sich anfangs theilweise, berührten sich bei einer ganz bestimmten Schwingungsweite der Gabelzinken und rückten dann, indem ihre Breite abnahm, allmählich auseinander. — Es wurden nun die Messungen, um deren Ausführung es sich handelte, immer in dem Momente ausgeführt, wenn die ebenerwähnte Berührung jener beiden hellen Flächen stattfand.

Zu diesem Behufe war das Resonatorgefäfs in der Nähe der Stimmgabel der Art aufgestellt, dafs sowohl der schwingende Glasfaden, als die Fäden der Stimmgabelzinken gleichzeitig im Gesichtsfelde des Ophthalmometers erschienen. Da jedoch die Theorie unendlich kleine Elongationen des Glasfadens voraussetzt, diese aber in Wirklichkeit, bei einer Länge desselben von fast 20^{mm} bis auf $0{,}8^{mm}$ stiegen, so mufste vor allem geprüft werden, ob die Elongationen des Fadens jenen der Stimmgabelzinken proportional seyen. Es ergab sich, dafs diefs — wenigstens innerhalb der Gränzen der Beobachtung — in der That stattfinde.

Um die Membran der Art zu spannen, dafs sie im Stande sey die Luftschwingungen im Resonator kräftig auf den Glasfaden zu übertragen, wurde eine einfache Vorrichtung angewandt. Ein Metallring konnte nämlich durch drei Schrauben auf die Membran gepreſst und diese hierdurch gespannt werden.

Da sich indefs die Spannung der Membran in Folge der elastischen Nachwirkung und der Hygroskopie derselben

gewöhnlich ziemlich rasch änderte, so war dafür gesorgt, dafs die Einstellung auf die verschiedenen Röhrenlängen schnell hintereinander bewerkstelligt werden konnte. Um sicher zu seyn, dafs trotzdem während der Umstellung keine Aenderung in der Spannung der Membran stattgefunden habe, wurde die erste Messung immer wiederholt und nur jene Resultate benutzt, bei welchen diese Controllmessung nahezu die vorher erhaltene Ablesung gab.

Aus einer Reihe von Beobachtungen ergab sich als mittlerer Werth des Verhältnisses der Elongationen des ersten und zweiten Maximums, d. i.

$$\frac{G_1}{G_2} = 2{,}00,$$

für das Verhältnifs der Elongationen hingegen, welche dem ersten Maximum und jener markirten Stelle entsprach, d. i.

$$\frac{G_1}{G} = 1{,}84.$$

Die angewandte Stimmgabel machte 330 Schwingungen in der Sekunde.

Die Dimensionen der Schallröhre waren die Folgenden:

Durchmesser im Lichten	$= 32{,}1^{mm}$
Röhrenlänge für das erste Maximum	$= 244{,}9^{mm}$
» » » zweite »	$= 765{,}8^{mm}$
» » die markirte Stelle	$= 241{,}6^{mm}$.

Hieraus berechnet sich nach den obigen Formeln, wenn wir die Schallgeschwindigkeit in freier Luft bei 20° C. [dieſs war nämlich im Mittel die Temperatur, bei der die Beobachtungen ausgeführt wurden] zu 343,28 Meter annehmen, der Werth von

$$m' = 0{,}00002541$$

und hieraus jene Constante, welche von der Reibung und Wärmeleitung der Luft abhängt

$$\gamma = 4{,}35.$$

Leider hat der jeweilige Feuchtigkeitszustand der Atmosphäre einen so grofsen Einfluſs auf die Constanz der Spannung einer thierischen Membran, dafs einigermaafsen

verläfsliche Resultate nur bei ganz trockener Witterung erhalten werden konnten.

Zum Schlusse kann ich es mir nicht versagen, Hrn. Kirchhoff für die gütige Unterstützung, die er mir gelegentlich dieser Versuche, die ich in seinem Laboratorium ausführte, zu Theil werden liefs, hiermit meinen Dank auszusprechen.

Heidelberg im Juli 1870.

VIII. *Ueber das Spectrum des Nordlichtes;* von *F. Zöllner.*

(Mitgetheilt vom Verf. aus den Berichten d. Königl. Sächs. Gesells. d. W.)
Sitzung vom 31. October 1870.

Am 25. October dieses Jahres beobachtete ich mittelst eines Browning'schen Miniaturspectroskopes das Spectrum des Nordlichtes, wie es durch die beifolgende Zeichnung veranschaulicht wird. Um hinreichende Helligkeit zu erhalten, wurde der Spalt ziemlich weit geöffnet.



Mit Hülfe einer Alkoholflamme, deren Docht mit Natrium- und Lithiumsalzen imprägnirt war, wurde gleichzeitig die Lithium- und Natriumlinie erzeugt und deren Lage zur angenäherten Bestimmung der Nordlichtlinien benutzt. Die Linie im grünen Theile des Spectrums ist aller Wahrscheinlichkeit nach die zuerst von Ängström beobachtete und näher bestimmte Linie [1]). Dagegen ist meines Wissens die oben verzeichnete rothe Linie bis jetzt noch nicht beobachtet worden.

1) Vergl. Ångström, *Recherches sur le Spectre solaire p.* 41 *Berlin* 1869.

Diese Linie trat allerdings nur an denjenigen Stellen des Himmels hinreichend intensiv auf, die sich auch dem unbewaffneten Auge als *stark* geröthete darboten. Aber auch die grüne Linie war stets an diesen Stellen vorhanden und zwar so intensiv, dafs die rothe Linie nur sehr selten die gleiche Stärke des optischen Eindruckes erreichte. Im blauen Theile des Spectrums traten nur zuweilen schwache, bandartige Streifen auf, unter denen ein breites, dunkles Band auf hellerem Grunde am auffallendsten war.

Hr. Dr. Vogel hatte die Güte, mir die Zeichnung eines von ihm um dieselbe Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Lohse auf der Sternwarte des Kammerherrn von Bülow auf Bothkamp bei Kiel beobachteten Nordlichtspectrums zu übersenden. Dasselbe zeigte die helle Linie im grünen Theile mit zu beiden Seiten sehr schnell an Intensität abnehmenden Cannelirungen, ähnlich dem Lichtmaximum eines Beugungsspectrums. Indessen war die rothe Linie nicht vorhanden.

Erst nach dem Verschwinden des Nordlichtes war ich im Stande mit *demselben* Spectroskop die Spectra des Wasserstoffs, Stickstoffs, Sauerstoffs und der Kohlensäure in Geifsler'schen Röhren zu beobachten. Dennoch glaube ich durch gleichzeitige Beobachtung des Natrium- und Lithiumspectrums constatirt zu haben, dafs die rothe Nordlichtlinie mit keinem Helligkeitsmaximum in den Spectren der vier untersuchten Gase übereinstimmt. Sie ist stärker brechbar als die rothe Wasserstofflinie *C* und dürfte am nächsten an derjenigen Stelle liegen, wo im Sonnenspectrum zwischen *C* und *D* die dunkle atmosphärische Liniengruppe α vorhanden ist, welcher eine mittlere Wellenlänge von $0{,}0006279^{mm}$ entspricht. Man darf also behaupten, dafs das Nordlichtspectrum in seinen Hauptlinien mit keinem der bis jetzt beobachteten Spectra von bekannten irdischen Stoffen übereinstimmt. Dagegen machen es die Beobachtungen von Winlock und Young [1]) sehr wahrscheinlich, dafs drei grüne Linien des bei einer totalen Sonnenfinsternifs beob-

1) Silliman's Journal No. 142 und 143. 1869.

achteten Protuberanzspectrums mit drei Linien im Spectrum der Corona der Sonne des Nordlichtes coïncidiren, unter denen die brechbarste nach den bisherigen Messungen mit einer Linie zusammenfällt, die nach der Scala von Kirchhoff mit 1474 bezeichnet ist und nach Ängström eine Wellenlänge von 0,0005323^{mm} besitzt. Kirchhoff sowohl wie Ängström bezeichnen diese Linie übereinstimmend als eine dem Eisenspectrum angehörige.

Durch alle diese Umstände scheinen die Schwierigkeiten, welche bisher einer befriedigenden Erklärung des Nordlichtes entgegenstanden, nur noch vermehrt zu werden, so dafs Ängström am angegebenen Orte die bisherige Analogie zwischen den Lichtphänomenen eines Nordlichtes und denjenigen beim Uebergang der Elektricität in luftverdünnten Räumen durch diese Nichtcoïncidenz des Nordlichtspectrums mit einem bekannten Spectrum der atmosphärischen Gase für aufgehoben erklärt [1]).

Ich glaube jedoch durch die folgenden Betrachtungen die Annahme *sehr wahrscheinlich* machen zu können, dafs, wenn die Lichtentwickelungen beim Nordlicht, nach Analogie der in luftverdünnten Räumen zum Glühen gebrachten Gase, in der That *elektrischer* Natur sind, dieselben einer so niedrigen Temperatur angehören müssen, dafs es unmöglich ist, bei *gleicher* Temperatur die Spectra glühender Gase in Geifsler'schen Röhren zu beobachten. Hierdurch würde alsdann die Erklärung möglich, und als eine sehr einfache auch wahrscheinlich seyn, *dafs das Spectrum des Nordlichtes nur deshalb nicht mit einem uns bekannten Spectrum der atmosphärischen Gase übereinstimmt, weil es ein Spectrum anderer, aber künstlich bis jetzt noch nicht darstellbarer Ordnung unserer Atmosphäre ist.*

1) Ängström, *Recherches sur le Spectre solaire p.* 41.
»*De plus, les deux phénomènes de l'aurore boréale et du magnétisme terrestre, étant si intimement liés l'un avec l'autre, que l'apparition de la première est toujours accompagnée de perturbations exercées sur l'aiguille aimantée, on a dont pu supposer que l'aurore boréale n'était qu'une lueur électrique, analogue à celle que produit l'air raréfié dans l'oeuf électrique, ce qui n'est pourtant pas le cas.*«

Die fraglichen Betrachtungen ergeben sich aus dem in der folgenden Abhandlung [1]) entwickelten Satze von der Aequivalenz der Dicke und Dichte der strahlenden Schichten in Verbindung mit den in höheren Regionen unserer Atmosphäre herrschenden Dichtigkeitsverhältnissen. Bezeichnen nämlich bei einer bestimmten Temperatur A_λ und E_λ die auf die Einheit der Dicke und Dichte bezogenen Werthe des Absorptions- und Emissionsvermögens für die Wellenlänge λ, ferner m und σ die Dicke und Dichte der leuchtenden Gasschicht, so hat man für die Helligkeit E der λ zugehörigen Stelle des Spectrums nach dem erwähnten Satze den folgenden Ausdruck

$$E = [1 - (1 - A_\lambda)^{m\sigma}] \frac{E_\lambda}{A_\lambda}$$

Für ein gegebenes Gas und eine gegebene Temperatur hängt dieser Ausdruck, wie man sieht, nur von dem Werthe des Productes $m\sigma$ ab.

Denken wir uns also z. B. eine Geifsler'sche Röhre mit verdünnter, atmosphärischer Luft gefüllt, und nehmen den Durchmesser des mittleren, engen Canals zu 1^{mm} gleichzeitig als Einheit für die Dicke m an; ebenso als Einheit für σ diejenige Dichte der eingeschlossenen Luft, welche einer Temperatur von 0^0 C. und einem Drucke von 1^{mm} Quecksilber entspricht. Wird nun mit Hülfe eines Inductionsapparates die in der Röhre befindliche Luft zum Glühen gebracht, so würde *bei constanter Temperatur* das Spectrum der glühenden Gasschicht qualitativ und quantitativ ungeändert bleiben, wenn man die Dicke der leuchtenden Schicht, also im betrachteten Falle den Durchmesser des engen Canals von 1^{mm} bis zu 1000^{mm} vergröfserte, dafür aber den Druck des eingeschlossenen Gases von 1^{mm} bis auf $\frac{1}{1000}{}^{mm}$ verkleinerte.

Wüllner fand bei seinen Untersuchungen »*über die Spectra einiger Gase in* Geifsler'*schen Röhren*« dafs der Strom eines kleineren Rühmkorff'schen Apparates beim Stickstoff und Sauerstoff erst dann im Stande war den

1) Diese Abhandlung folgt im nächsten Hefte.

Widerstand zu überwinden, wenn der Druck in den betreffenden Röhren beziehungsweise auf 94 und 64^{mm} reducirt war. Aber obschon bei diesem Druck die Gase dauernd leuchtend wurden, so war doch die Lichtstärke zur spectroskopischen Untersuchung noch eine zu geringe. Es trat für Stickstoff erst bei 46^{mm}, für Sauerstoff sogar erst bei 28 bis 30^{mm} Druck die erforderliche Helligkeit ein [1]).

Ich will daher annehmen, dafs mit dem von Wüllner angewandten Apparate bei ungefähr 50^{mm} Druck der Inductionsstrom durch eine mit atmosphärischer Luft gefüllte Geifsler'sche Röhre hindurchgeht und bei einer Dicke der strahlenden Schicht von 1^{mm} eine hinreichende Lichtmenge entwickelt, um das atmosphärische Spectrum zu beobachten. Vergleicht man nun aber die hier benutzte Dicke der strahlenden Schicht mit den beim Nordlicht vorkommenden Dicken, so sind die letzteren offenbar unvergleichlich viel gröfser anzunehmen und man wird sie namentlich an weit vom Zenith entfernten Stellen nach Meilen schätzen dürfen [2]). Nimmt man aber auch die Dicke einer solchen Schicht nur zu 1 Kilometer an, so würde diese bei derselben Temperatur wie die im vorliegenden Beispiele in der Geifsler'schen Röhre stattfindende, nur den millionsten Theil der Dichtigkeit der in dieser eingeschlossenen Luft, also nur 0,00005^{mm} Druck bei 0° besitzen dürfen, wenn das Spectrum des in der Röhre glühenden Gases *vollkommen* mit dem des Nordlichtes übereinstimmen sollte [3]). Es entsteht also hier die Frage, ob es zulässig ist, so niedrige Druckverhältnisse in denjenigen Regionen unserer Atmosphäre anzunehmen, in welchen sich das Nordlicht entwickelt.

1) Pogg. Ann. Bd. 135, S. 516 und 524.

2) Es dürfte sich hierdurch die Thatsache sehr einfach erklären, dafs mit zunehmendem Abstande vom Zenith im Allgemeinen die Helligkeit des Nordlichtes bis an die Gränze des dunklen Segmentes wächst.

3) Bei allen diesen Betrachtungen wird selbstverständlich die scheinbare Gröfse der leuchtenden Schicht stets als hinreichend vorausgesetzt, um die Verschiedenheit der Entfernung der letzteren für die Helligkeit des Spectrums unwirksam zu machen. Ebenso wird vor dem Einfluss der Absorption in den tiefer liegenden und nicht leuchtenden Schichten der Atmosphäre abgesehen.

Die Angaben über die Höhen verschiedener Nordlichter sind sehr von einander abweichende. So findet z. B. Hansteen [1]), früherer Angaben zu geschweigen, für das Nordlicht vom 7. Januar 1831 die Höhe von 26 geographischen Meilen, indem er die Messungen der scheinbaren Höhe des dunklen Segmentes von Berlin und Christiansand in Norwegen combinirt. Dagegen machen es die Beobachtungen von Farquharson [2]) wahrscheinlich, dafs die Nordlichter im Allgemeinen eine weit geringere Höhe besitzen und zuweilen sogar bis in die Region der Wolken hinabreichen.

Diese Ansicht wird auch durch vielfache in neuerer Zeit namentlich in Polargegenden angestellte Beobachtungen von Parry, Wrangel, Franklin, Hood, Richardson u. A. bestätigt, so dafs die Annahme einer Höhe des Nordlichtes von 10 bis 20 geographischen Meilen für die folgenden Berechnungen jedenfalls eher zu hoch als zu niedrig vorausgesetzt werden darf. Berechnet man nun unter Annahme einer überall gleichen Temperatur von 0° und des normalen Barometerstandes an der Oberfläche der Erde, den Druck der Atmosphäre in jenen Höhen, so findet man für denselben in der Höhe von 10 geographischen Meilen 0,078 Millimeter, in der Höhe von 20 Meilen 0,00001 Millim.

Einer Schicht von 1 Meter Dicke der beim Nordlicht glühenden Luftmasse würde demgemäfs in der Höhe von 10 Meilen ein Druck von 78 Mllm., und in der Höhe von 20 Meilen ein Druck von 0,01 Mllm. in der Geifsler'schen Röhre äquivalent seyn, um bei gleicher Temperatur ein ebenso helles Spektrum wie das des Nordlichts zu erzeugen.

Da nun aber, wie schon bemerkt, die Dicke der beim Nordlicht strahlenden Schichten mit gröfster Wahrscheinlich-

1) Pogg. Ann. Bd. XXII (1831).

2) *Farquharson, On a definite arrangement and order of the appearance and progress of the aurora borealis and its height above the surface of the earth. Philosophical Transactions for* 1829 *u.* 1839.
On a remarkable appearance of the aurora borealis below the clouds. Ibidem 1842.

keit nicht nach *Metern*, sondern nach *Kilometern* geschätzt werden mufs, so würde man selbst noch in einer Höhe von 10 Meilen einen so hohen Werth für den der Dicke äquivalenten Druck in der Geifsler'schen Röhre erhalten, — nämlich schon 78 Meter Quecksilber für eine Schicht von 1 Kilometer Dicke — dafs die Elektricitätsmengen selbst der gröfsten Inductionsapparate nicht die genügende Spannung besäfsen, um den Widerstand der bis zu diesem Grade comprimirten Luft zu überwinden. Aber auch wenn dies der Fall wäre, würde die Temperatur der Entladung eine so hohe seyn, dafs das Spectrum nur ein glänzendes, continuirliches und daher mit dem Spectrum des Nordlichtes nicht weiter vergleichbar seyn könnte.

Man sieht hieraus, dafs die Menge der in einer Geifsler'schen Röhre ins Glühen versetzten Gastheilchen im Vergleich zu der beim Nordlicht wirksamen Menge wahrscheinlich eine aufserordentlich geringe ist. Da nun aber dessen ungeachtet das Spectrum eines in einer solchen Röhre befindlichen und durch Elektricität ins Glühen versetzten Gases, *mindestens* die Helligkeit des Nordlichtspektrums besitzen mufs, um überhaupt selbst mit den lichtstärksten Apparaten eine spectroskopische Analyse zu gestatten, so folgt hieraus, dafs das Emissionsvermögen der in der Röhre glühenden Gastheilchen aufserordentlich viel gröfser seyn mufs als dasjenige der beim Nordlicht glühenden Gastheilchen. Ein solcher Unterschied des Emissionsvermögens bei ein und demselben Körper kann aber *nur* durch Temperaturunterschiede bewirkt werden.

Wenn daher die Lichtentwicklung des Nordlichtes von glühenden Gastheilchen unserer Atmosphäre herrührt, so mufs die Temperatur, bei welcher dieses Glühen stattfindet, eine sehr viel niedrigere als diejenige seyn, bei welcher dieselben Gase in Geifsler'schen Röhren durch Elektricität ins Glühen versetzt werden können.

Jene Temperatur kann jedoch nach dem Kirchhoff'schen Satze nicht niedriger seyn, als diejenige eines vollkommen schwarzen, glühenden Körpers, dessen continuir-

liches Spectrum an den dem Nordlichtspectrum entsprechenden Stellen von gleicher Helligkeit wie dieses ist.

Aus diesen Betrachtungen ergiebt sich, dafs alle diejenigen Gasspectra verschiedener Ordnung, welche wir künstlich zu erzeugen im Stande sind, im Allgemeinen nur *hohen* Temperaturen angehören können, da die relativ grofse Helligkeit bei geringer Menge der glühenden Theilchen eine grofse Emission von Licht bei jedem einzelnen Theilchen nothwendig macht und diefs nur durch eine hohe Temperatur bewirkt werden kann.

Wenn wir andrerseits in solchen Fällen sehr einfache und lichtschwache Spectra beobachten, wo trotz der aufserordentlich feinen Vertheilung der Materie, — wie beim Nordlicht, bei der Corona, dem Zodiakallicht und den Nebeln, — mit Rücksicht auf die ungeheure Dicke der strahlenden Schichten eine grofse Anzahl leuchtender Theilchen als wirksam angenommen werden mufs, so kann die Temperatur der hierbei glühenden Gase im Allgemeinen nur eine relativ geringe seyn. Erst durch diese Betrachtungen erhält die von Lockyer ausgesprochene Vermuthung [1]) dafs die einfachen Spectra der Nebel nicht hohen, sondern relativ niedrigen Temperaturen angehören, eine genügende Stütze.

Anmerkung. Man könnte vielleicht die oben angestellten Vergleichungen zwischen dem Nordlicht und einer Geifsler'schen Röhre deswegen beanstanden, weil in der letzteren das Gas bei seiner Erhitzung sich nicht, wie beim Nordlicht, auszudehnen vermag und daher eine constante Dichte behält. Es kann jedoch diesem Umstande für die obigen Betrachtungen nur eine unwesentliche Bedeutung zugeschrieben werden, weil die Verminderung der Dichte erst eine *secundäre* und relativ viel später als die optische Wirkung des Glühens eintretende Wirkung der Temperaturerhöhung ist, und die letztere — selbst wenn man sie berücksichtigte — nur unbedeutende Aenderungen in dem behandelten Beispiele bedingen würde. Dagegen halte ich es für wahrscheinlich, dafs wenigstens ein Theil der merkwürdigen Bewegungsphänomene des Nordlichtes auf die durch so bedeutende Temperaturdifferenzen entstehenden Gleichgewichtsstörungen in den äufserst verdünnten Luftschichten unserer Atmosphäre zurückzuführen ist.

1) *Proceedings of the Royal Society* 1869. *No.* 112.

IX. *Ueber die Ableitung der Grundgleichungen der Capillarität aus dem Principe der virtuellen Geschwindigkeiten; von L. Boltzmann.*

Im 139. Bande dieser Annalen S. 239 verallgemeinte Hr. Stahl die schöne von Gaufs herrührende Ableitungsweise der Grundgleichungen der Capillarität aus dem Principe der virtuellen Geschwindigkeiten in ähnlicher Weise, wie Poisson ihre directe Ableitung aus der Betrachtung der Kräfte, indem er ihre Anwendbarkeit auch für den Fall des Vorhandenseyns eines Flüssigkeitshäutchens von variabler Dichte bewies. Es scheint mir jedoch hiemit der Hauptmangel, welcher der Methode Gaufs's in ihrer gegenwärtigen Form anhaftet, noch immer nicht beseitigt, nämlich dafs in derselben die über alle Molekülpaare zu erstreckenden Summen durch Integration berechnet werden. Es setzt diefs voraus, dafs nicht nur die von einem Moleküle sehr entfernten, sondern auch die unmittelbar anliegenden Moleküle nur einen verschwindenden Theil in die betreffenden Summen liefern. Während nun ersteres als experimentell hinlänglich festgestellt betrachtet werden kann, so ist die letztere Annahme durch gar nichts bewiesen, im Gegentheil viele Gründe, deren Auseinandersetzung hier nicht in meiner Absicht liegt, machen dieselbe unwahrscheinlich, wenn nicht unmöglich. Wenn aber die unmittelbar an einem Moleküle anliegenden Moleküle Endliches in die Summen liefern, so ist die Berechnung derselben durch Integration wegen der Discontinuität der Materie unmittelbar um das Molekül herum offenbar nicht anwendbar. Es ist diefs bekanntlich der Grund, weshalb man die Auswerthung der Summen durch Integration in der Elasticitätstheorie bereits längst verlassen hat. Man konnte diefs um so leichter, als sich alle wesentlichen Consequenzen durch blofses Räsonnement aus den Summenformeln auch ohne deren wirkliche Auswerthung ziehen lassen, wodurch nicht nur

jenes Bedenken gehoben, sondern auch die Form der Deduction vereinfacht wird. Aufserdem hat Gaufs nicht berücksicht, dafs die Flüssigkeitsmoleküle in der Regel aus verschiedenen heterogenen Gattungen von Atomen bestehen, um welche nach der Hypothese vieler Physiker noch Aetherhüllen gelagert sind. Ich pflegte nun in meinen Vorlesungen die Gaufs'sche Methode in einer Form darzustellen, welche gleich jener in der Elasticitätslehre üblichen Darstellungsweise alle diese gegen dieselbe möglichen Einwürfe beseitigt und sich zudem durch verhältnifsmäfsige Einfachheit empfehlen dürfte. Alle mühsamen Integrationen sind dabei ganz vermieden und man gelangt lediglich durch wiederholte Anwendung eines schon aus der Elasticitätslehre geläufigen Schlusses zu den Grundgleichungen der Capillaritätstheorie. Die Anregung jener Frage durch die Arbeit Stahl's giebt mir Gelegenheit auch meine Methode zu veröffentlichen, ohne dafs ich jedoch, da mir die betreffende Literatur theilweise nicht zur Verfügung steht, zu entscheiden vermag, ob nicht eine ähnliche oder gar dieselbe bereits früher angewandt wurde.

Betrachten wir eine beliebige Anzahl von Flüssigkeiten, deren jede homogen ist, dabei jedoch aus verschiedenen Gattungen von Atomen, wie Wasser aus Wasserstoff- und Sauerstoffatomen bestehen kann. Dieselben seyen theils mit einander, theils mit den Wänden fester Körper in Berührung, theils besitzen sie freie Oberflächen. Unsere Voraussetzung ist, dafs die Kraftfunction $\varphi(r) = \int f(r)\, dr$ der zwischen je zwei Atomen wirksamen Kraft $f(r)$, welche übrigens für verschiedene Paare verschieden sein kann, nur für unendlich kleine r einen von Null verschiedenen Werth besitzt, für jede endliche Distanz aber ohne merklichen Fehler gleich Null gesetzt werden darf. Wir wollen eine Distanz, in der man gerade schon den Werth von $\varphi(r)$ für alle Atompaare gleich Null setzen darf, kurz den Radius der Wirkungssphäre nennen. Es wird dann die Dichte der Flüssigkeit nur in unmerklicher Entfernung von der Ober-

fläche oder Berührungsfläche mit einem heterogenen Körper von der normalen Dichte der Flüssigkeit verschieden seyn können. Nach dem Principe der virtuellen Verschiebungen mufs dann die Variation der Doppelsumme $\Sigma\Sigma\varphi(r)$ mehr der Variation der Kraftfunction der von aufsen auf die Flüssigkeiten und etwa in sie eingetauchten beweglichen festen Körper wirksamen Kräfte gleich Null seyn. Die Doppelsumme ist über alle Paare von Flüssigkeits-Atomen sowie auch über diejenigen Atome fester Körper zu erstrekken, welche mit ihnen in Wechselwirkung stehen. Es geschieht diefs am besten so. Man wählt ein beliebiges Atom und bildet die Summe $\Sigma\varphi(r)$ erstreckt über alle Flüssigkeitsatome, die in seiner Wirkungssphäre liegen. Diesen Ausdruck, den wir mit S bezeichnen wollen, bildet man für alle Flüssigkeitsatome, und addirt alle so erhaltenen Ausdrücke; man bildet also die Summe ΣS erstreckt über alle Flüssigkeitsatome. Die Hälfte dieser Summe ist dann bekanntlich das Potential der gesammten Flüssigkeit auf sich selbst. Ebenso betrachtet man irgend ein Atom, welches in der Wirkungssphäre von Atomen fester Körper liegt und bildet für dasselbe die Summe $\Sigma\varphi(r)$ erstreckt über alle Atome fester Körper, die sich in der Wirkungssphäre des betrachteten Atoms befinden. Nennen wir ihren Werth T, so ist die Summe ΣT, erstreckt über alle Flüssigkeitsatome im Bereich der Wirkung der festen Körper, das Potential der festen Körper auf die Flüssigkeiten. Es ist also das gesammte zu variirende Potential:

$$\Sigma\Sigma\varphi(r) = \tfrac{1}{2}\Sigma S + \Sigma T.$$

Um näheres über den Werth der beiden rechts stehenden Summen zu erfahren, wollen wir jede der Flüssigkeiten in aufserordentlich viele aufserordentlich kleine Flüssigkeitselemente zerlegen, die jedoch sehr grofs gegen die Wirkungssphäre seyn sollen. Betrachten wir irgend eine der Flüssigkeiten, etwa diejenige, welche den Raum A (Fig 7, Taf. VII) erfüllt. Lediglich um den Ausdruck zu vereinfachen, sey dieselbe Wasser; die Uebertragbarkeit derselben Schlüsse auf andere Flüssigkeiten bedarf kaum der Erwäh-

nung. Die Eintheilung dieser Flüssigkeit soll nun in folgender Weise geschehen: Wir theilen zuerst ihre gesammte Oberfläche, also sowohl den freien Theil derselben als auch sämmtliche Flächen, längs welcher sie mit den übrigen Flüssigkeiten oder festen Körpern in Berührung steht, in sehr viele, sehr kleine Flächenelemente. Ueber jedem derselben errichten wir einen Cylinder, dessen Basis das betreffende Flächenelement und dessen Höhe mindestens um den Radius der Wirkungssphäre gröfser ist, als die Dicke des jeweiligen sogenannten Flüssigkeitshäutchens d. h. jenes Theils der Flüssigkeit, innerhalb dessen die Gruppirung der Atome von der Begränzung der Flüssigkeit beeinflufst wird, daher namentlich die Dichte von der normalen abweicht. Diese Dicke wird natürlich im Allgemeinen verschieden seyn, je nachdem die Oberfläche frei ist oder sich hinter derselben der eine oder andere Körper befindet. Da sie aber jedenfalls verschwindend klein ist, so ist die Legung jener sehr kleinen cylindrischen Flüssigkeitselemente immer möglich. In unserer Figur sind dieselben mit a, a_1, $a_2 \ldots$, b_1, $b_2 \ldots$ bezeichnet. Es soll dabei die Höhe aller Cylinder a untereinander gleich gemacht werden, ebenso die aller Cylinder a_1 usw. Den noch übrigen Theil der Flüssigkeit endlich, welcher also durchaus gleiche Dichte und überhaupt gleichförmige Beschaffenheit hat, theilen wir in beliebiger Weise in die sehr kleinen Flüssigkeitselemente c. Wir schreiten nun zur Betrachtung der Summe ΣS und zwar wollen wir zunächst über sämmtliche Atome irgend eines der Flüssigkeitselemente c summiren. Jedes Sauerstoffatom aller dieser Elemente befindet sich genau unter denselben Umständen, es wird daher der Ausdruck $S = \Sigma q(r)$ für jedes Sauerstoffatom gleich ausfallen, folglich jedes ein gleichgrofses Glied in unsre Summe liefern. Jedes Wasserstoffatom liefert im Allgemeinen ein anderes Glied; allein die von den Wasserstoffatomen gelieferten Glieder sind unter sich wieder gleich. Da nun die Flüssigkeitselemente grofs gegen die Wirkungssphäre sind, so ist sowohl die Zahl der in einem Flüssigkeitselemente befindlichen Sauerstoffatome als auch

die der Wasserstoffatome proportional der Gröfse des Elementes. Es besteht also die Summe ΣS erstreckt über die Atome eines Elementes c aus einer Reihe von gleich grofsen Summanden, deren Zahl der Gröfse des betreffenden Elementes proportional ist. Ihr Werth ist daher selbst dem Volumen des Elementes proportional.

Das Resultat ist also: Jedes der Elemente c liefert in ΣS ein Glied, dessen Gröfse gleich einer dem Wasser bei dieser Temperatur und diesem Druck eigenthümlichen Constanten γ multiplicirt mit dem Volumen des Elementes ist, das wir gleich mit demselben Buchstaben, wie das Element selbst, also ebenfalls mit c bezeichnen wollen. Die Gesammtheit der Glieder, welche sämmtliche Flüssigkeitselemente c liefern, ist daher gleich $\gamma . \Sigma c$, wobei Σc das Volumen des ganzen von diesen Flüssigkeitselementen erfüllten Raumes ist. Es ist klar, dafs die Gültigkeit dieser sowie der folgenden Schlüsse nicht alterirt wird, wenn sich etwa die beiden Wasserstoffatome eines Wassermoleküls unter verschiedenen Umständen befänden, wie diefs bei complicirteren Molecülen ohne Zweifel eintrifft, dieselben wären dann wie ganz heterogene Atome zu betrachten. Nicht einmal die Molekularbewegung, welche wir Wärme nennen, macht unsere Schlüsse ungültig, da sich die hiedurch herbeigeführten Abweichungen bei der grofsen Zahl der Moleküle in einem Flüssigkeitselement im Durchschnitt wieder aufheben. Nach denselben Principien geschieht die Discussion der Glieder, welche die übrigen Flüssigkeitselemente in ΣS liefern. Betrachten wir etwa die an der freien Oberfläche anliegenden mit a bezeichneten Elemente. Die Oberflächenelemente, welche die Basis dieser cylindrischen Flüssigkeitselemente bilden, können mit um so gröfserer Annäherung als eben betrachtet werden, je kleiner die Elemente selbst sind. Falls diese strenge unendlich klein wären, könnten sie daher ohne allen Fehler als eben angesehen werden. Diese Bedingung kann bei wirklichen Flüssigkeiten allerdings nicht strenge, aber doch mit grofser Annäherung erfüllt werden und unsere Aufgabe ist, die Bestimmung des Gränzfalls,

dem sich die Gesetze des Flüssigkeitsgleichgewichts um so mehr nähern, je kleiner die Wirkungssphären sind. Wenn auch die wirklichen Flüssigkeiten jenen Gesetzen nicht absolut genau gehorchen, so ist die Abweichung doch völlig unmerklich und könnte eine theoretische Bestimmung derselben erst dann versucht werden, wenn man über die Gröfse der Wirkungssphäre und die Natur des Wirkungsgesetzes näheres wüfste. Behufs der Berechnung jenes Gränzfalls können wir also sämmtliche Flüssigkeitselemente a als senkrechte Cylinder mit ebener Basis betrachten. Zunächst ist nun klar, dafs sich nicht alle Sauerstoffatome in einem der Elemente a unter denselben Umständen befinden, weil ja die Dichte der Flüssigkeit von der Oberfläche gegen das Innere zu variirt. Da aber die Basis sowohl unseres Flüssigkeitselementes als auch der unmittelbar anliegenden als eine Ebene betrachtet werden kann, so befinden sich alle in einer und derselben Distanz δ von jener Basis befindlichen Sauerstoffatome unter denselben Bedingungen. Die Anzahl derselben ist aber proportional der Gröfse a des Oberflächenelementes, welches die Basis des betreffenden Flüssigkeitselementes bildet. Es ist also der Theil, welchen die in der Distanz δ von der Oberfläche befindlichen Sauerstoffatome des Flüssigkeitselementes a in ΣS liefern, proportional der Basis desselben. Dasselbe gilt auch von den Sauerstoffatomen in der Distanz δ', sowie von denen in der Distanz δ'' von der Oberfläche usw. Und da das gleiche auf die Wasserstoffatome anwendbar ist, so übersieht man leicht, dafs der Theil, welchen irgend eines der Flüssigkeitselemente a in ΣS liefert, aus lauter Gliedern besteht, die einander gleich und deren Anzahl dem Flächeninhalte seiner Basis proportional ist, welchen Flächeninhalt wir ebenfalls a nennen wollen, dafs folglich auch der Theil, welchen alle an der freien Oberfläche anliegenden und mit a bezeichneten Elemente liefern, gleich einer anderen dem Wasser eigenthümlichen Constanten α multiplicirt mit dem Flächeninhalt der gesammten freien Oberfläche Σa ist. Ein Bedenken könnte sich wegen der am Rande der freien Ober-

fläche befindlichen Flüssigkeitselemente erheben, von denen das Gesagte im Allgemeinen nicht gelten wird. Allein da sämmtliche Elemente aufserordentlich klein sind, so verschwindet die Zahl der am Rande befindlichen gegen die der übrigen, und da ein einzelnes am Rande befindliches Element jedenfalls nicht unendlichmal mehr als ein anderes in ΣS liefert, so kann die Summe aller von den Randelementen gelieferten Glieder gegen die Summe der von den übrigen gelieferten vernachlässigt werden. Wir wollen noch mit c' das Volumen bezeichnen, welches die in irgend einem unserer Flüssigkeitselemente a enthaltene Wassermasse einnehmen würde, wenn sich die Moleküle derselben nicht an der Oberfläche befänden, sondern rings mit Wasser umgeben wären. Man überzeugt sich dann leicht durch Wiederholung der eben gemachten Schlüsse, dafs c' ebenfalls proportional der Gröfse des Oberflächenelementes a, also $c' = \varepsilon a$, $\Sigma c' = \varepsilon . \Sigma a$ ist. Es wird nun nicht mehr nothwendig seyn, dieselben Schlüsse in extenso auch bei dem Flüssigkeitselemente a_1, $a_2 \ldots$, die an den Berührungsflächen mit den anderen Flüssigkeiten anliegen, sowie bei den Elementen b_1, $b_2 \ldots$, die an den Berührungsflächen mit den festen Körpern anliegen, zu wiederholen. Man übersieht sofort, dafs man unter Anwendung genau derselben Schlufsweise zum Resultate gelangt, dafs auch die Theile, welche diese Flüssigkeitselemente in ΣS liefern, jedesmal proportional den betreffenden Oberflächenelementen sind. Sie können also gleich gesetzt werden: $\alpha_1 \Sigma a_1$, $\alpha_2 \Sigma a_2 \ldots \beta_1 \Sigma b_1$, $\beta_2 \Sigma b_2 \ldots$, wobei Σa_1, $\Sigma a_2 \ldots \Sigma b_1$, $\Sigma b_2 \ldots$ die Flächeninhalte der Contactflächen des Wassers mit den andern Körpern, α_1, $\alpha_2 \ldots \beta_1$, $\beta_2 \ldots$, aber Constanten sind, die selbstverständlich von der Natur und dem Zustande der in Contact befindlichen Körper abhängen. Es ist also:

$$\Sigma S = \gamma \Sigma c + \alpha_1 \Sigma a_1 + \alpha_2 \Sigma a_2 \ldots + \beta_1 \Sigma b_1 + \beta_2 \Sigma b_2 \ldots$$

Die Atome der mit b bezeichneten Flüssigkeitselemente liefern auch Glieder in ΣT, und zwar ist jedes Glied wieder proportional der entsprechenden Oberfläche; daher

$\Sigma T = \beta'_1 \Sigma b_1 + \beta'_2 \Sigma b_2 \ldots$: addirt man hierzu $\frac{1}{2}\Sigma S$, so ergiebt sich:

$$\Sigma\Sigma q(r) = \tfrac{1}{2}\Sigma S + \Sigma T = \tfrac{\gamma}{2}\Sigma c + \tfrac{\alpha_1}{2}\Sigma a_1 + \tfrac{\alpha_2}{2}\Sigma a \ldots + \left(\tfrac{\beta_1}{2} + \beta'_1\right)\Sigma b_1 + \left(\tfrac{\beta_1}{2} + \beta'_2\right)\Sigma b_2 \ldots \quad . \quad (1)$$

Um diesen Ausdruck zu transformiren, bezeichnen wir durch c'', $c''' \ldots c^{(k)}$, $c^{(k+1)} \ldots$ die Volumina, welche die Flüssigkeitselemente a_1, $a_2 \ldots b_1$, $b_2 \ldots$ einnehmen würden, falls sie ganz von Wasser umgeben wären; wir haben hernach:

$$\Sigma c'' = \varepsilon_1 \Sigma a_1, \quad \Sigma c''' = \varepsilon_2 \Sigma a_2 \ldots$$
$$\Sigma c^{(k)} = \eta_1 \Sigma b_1, \quad \Sigma c^{(k+1)} = \eta_2 \Sigma b_2 \ldots$$

$\varepsilon_1, \varepsilon_2 \ldots \eta_1, \eta_2 \ldots$ sind da wieder gewisse Constante. Mit Rücksicht auf diese Gleichungen, sowie auf die Gleichung $\Sigma c' = \varepsilon \Sigma a$, können wir die Gleichung (1) in folgende Form bringen:

$$\Sigma\Sigma q(r) = \tfrac{\gamma}{2}(\Sigma c + \Sigma c' + \Sigma c'' \ldots \Sigma c^{(k)} + \Sigma c^{(k+1)} \ldots) + \tfrac{\alpha - \varepsilon\gamma}{2}\Sigma a + \tfrac{\alpha_1 - \varepsilon_1\gamma}{2}\Sigma a_1 + \tfrac{\alpha_2 - \varepsilon_2\gamma}{2}\Sigma a_2 \ldots + \left(\tfrac{\beta_1 - \eta_1\gamma}{2} + \beta'_1\right)\Sigma b_1 + \left(\tfrac{\beta_2 - \frac{1}{2}\gamma}{2} + \beta'_2\right) + \Sigma b_2 + \ldots .$$

Hier ist $\Sigma c + \Sigma c' + \Sigma c'' \ldots$, das Volum, welches unsere Wassermasse einnehmen würde, wenn sie ganz von Wasser umgeben wäre, also eine constante Gröfse, deren Variation verschwindet. Σa, Σa_1, $\Sigma a_2 \ldots \Sigma b_1$, $\Sigma b_2 \ldots$ sind die Flächeninhalte der Berührungsflächen des Wassers mit den übrigen Körpern, ihre Coëfficienten $\frac{\alpha - \varepsilon\gamma}{2}$, $\frac{\alpha_1 - \varepsilon_1\gamma}{2} \ldots$ aber reine Constanten. Bildet man analoge Ausdrücke auch für alle andern Flüssigkeiten, so gelangt man sofort zu dem Resultate Gaufs's, womit also sämmtliche Probleme der Capillaritätstheorie auf Probleme der Variationsrechnung zurückgeführt sind. Auf den Umstand, dafs die Gültigkeit dieser Gleichungen aufhört, wenn eine Flüssigkeit eine Spitze oder Kante hat, deren Dicke nicht grofs gegen den Radius der Wirkungssphäre ist, hat schon Gaufs aufmerk-

sam gemacht. Es ist klar, dafs die Unterabtheilung der Räume Σa, $\Sigma a_1 \ldots$ in die Elemente a, $a_1 \ldots$ auch ganz unterbleiben könnte; sie scheint mir jedoch das Verständnifs zu erleichtern.

Graz den 11. November 1870.

X. *Bemerkungen zum Aufsatz der HH. Bettendorf und vom Rath über die Verbindungen des Schwefels mit dem Selen;* von *B. Rathke.*

Assistent am chemischen Universitäts-Laboratorium zu Halle.

Die Abhandlung der HH. Bettendorff und vom Rath über die Verbindungen des Selens mit dem Schwefel (diese Ann. Bd. 139, S. 329), nöthigt mich zu einigen Gegenbemerkungen, welche ich nicht länger zurückhalten darf, obgleich ich, durch andere Arbeiten in Anspruch genommen, bisher nicht, wie ich es wünschte, meine abweichende Ansicht durch neue Versuche habe bestätigen können.

S. 334 sagen die Verfasser: »Aus den vorliegenden Versuchen ergiebt sich, dafs die von Berzelius angenommenen Verbindungen, in Kohlensulfid gelöst, eine äufserst geringe Beständigkeit zeigen. Sie zersetzen sich, und es scheiden sich je nach der Löslichkeit die verschiedensten Producte ab. Es erscheint demzufolge nicht statthaft, wenn Rathke das durch Zersetzung von SeO^2 mit $2H^2S$ erhaltene SeS^2 als ein Gemenge von diesem mit einem selenreicheren betrachtet, weil er dieselben durch Krystallisation daraus erhalten hat.«

Hiernach möchte man glauben, ich hätte die von mir analysirten Krystalle ohne Weiteres für chemische Individuen gehalten, von der Zusammensetzung, wie die Analyse sie ergab; während ich mich im Gegentheile dahin ausgesprochen habe (Ann. d. Chemie und Pharmacie Bd. 152,

S. 196), dafs die Krystalle »sämmtlich für isomorphe Mischungen von Se^2S mit SeS^2 zu halten seyen.«

Es ist nicht recht klar, welche Interpretation der Thatsachen die Verf. an Stelle der meinigen setzen wollen. Der Umstand, dafs Schwefelselen (erhalten durch Zusammenschmelzen der Elemente, oder durch Fällung von SeO^2 mit H^2S oder von SO^2 mit H^2Se) aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff krystallisirend nach einander erst selenreichere, dann immer selenärmere Krystalle liefert, welche, obgleich in der Zusammensetzung ungefähr von Se^2S bis SeS^3 variirend, durchaus identische Form besitzen; dafs ferner jede Krystallisation beim Umkrystallisiren in derselben Weise in Producte von variirender Zusammensetzung zerfällt, läfst nur folgende Erklärung zu.

1. Die Krystalle sind isomorphe Mischungen der Elemente.

2. Sie sind isomorphe Mischungen zweier Verbindungen von analoger Constitution (wie Se^2S und SeS^2, oder Se^3S und SeS^3), in welche vielleicht noch etwas der freien Elemente eingehen kann, indem diese sich der ihnen im unverbundenen Zustande nicht zukommenden Krystallform anbequemen. Beim Umkrystallisiren combiniren sich dann diese Componenten je nach ihrer Löslichkeit in anderer Weise, ohne selbst eine chemische Veränderung zu erleiden.

3. Bei jedesmaligem Umkrystallisiren findet eine Spaltung der gegebenen Verbindung in ihre Elemente und Wiedervereinigung derselben nach anderen Verhältnissen statt.

Letzteres scheint die Ansicht der HH. B. und v. R. zu seyn; zuweilen scheinen sie indefs zu der ersten Annahme hinzuneigen. Aus dem S. 339 Gesagten möchte man sogar versucht seyn, die Vorstellung herauszulesen, dafs bei Vereinigung isomorpher Elemente die Begriffe »chemische Verbindung« und »isomorphe Mischung« ineinanderfliefsen.

Die Annahme 3. scheint mir so aller Analogie zu entbehren, dafs man sie nur dann acceptiren dürfte, wenn keine andere Erklärung übrig bliebe. Aber auch die Annahme,

dafs die Krystalle nur aus unverbundenem Schwefel und Selen beständen, ist mit den Thatsachen nicht vereinbar. Zunächst wäre es sehr wunderbar, wenn ein blofses Gemisch der Elemente eine eigenthümliche Krystallform besäfse, welche diese selbst, aus dem gleichen Lösungsmittel krystallisirt, niemals zeigen. Jedenfalls aber müfsten dann dieselben Krystalle erhalten werden, wenn man Schwefel und Selen, ohne sie vorher zusammenzuschmelzen, als blofses Gemenge mit Schwefelkohlenstoff behandelte. Da ferner die Schmelze längere Zeit auf 100° erhitzt worden war, wobei das Selen in die in Schwefelkohlenstoff ganz unlösliche Modification übergeht, so konnte sie letzteres nicht in freiem Zustande erhalten haben; es hätte vielmehr dasselbe, wenn es als solches in Lösung gehen sollte, im Momente der Auflösung aus seiner Verbindung mit Schwefel abgespalten werden müssen, was nicht denkbar ist. Endlich ergiebt auch die Löslichkeit der Krystalle, dafs dieselben das Selen nicht unverbunden enthalten können. Es bedürften z. B. Krystalle von 65 Proc. Selengehalt 57 Theile Schwefelkohlenstoff zur Lösung, also auf 1 Theil Se 88 Theile, während 1 Theil reines Selen selbst bei der Siedhitze des Schwefelkohlenstoffs noch 1000 Theile davon erfordert.

Hiernach bleibt nur die von mir gegebene Interpretation 2. übrig; diese bietet aber auch durchaus keine Schwierigkeiten. Bei der Fällung von SeO^2 durch H^2S ist der Vorgang so zu denken, dafs die Schwefel- und Selenatome, welche bei Vereinigung des H mit dem O frei werden, theils sich gegenseitig binden, theils aber auch, in Folge der geringen Verwandtschaft der einander chemisch so nahe stehenden Elemente, sich mit *gleichartigen* Atomen zu Molekülen der Elemente vereinigen. Da nun unter einander isomorph nur solche Verbindungen sind, welche eine gleiche Anzahl von Atomen im Molekül erhalten, so müssen die entstandenen Schwefelselene, weil in dieselben Krystalle eingehend, diese Bedingung erfüllen. Es würden die monoklinischen Krystalle z. B. ein Gemisch von Se^2S mit SeS^3 und vielleicht noch Se^2S^2 enthalten können, womit die

Analysen übereinstimmen. Für wahrscheinlicher halte ich indefs die einfachste Annahme, dafs nur die der schwefligen und selenigen Säure entsprechenden Verbindungen Se^2S und SeS^2 entstehen; besonders deshalb, weil mir ein Präparat, das bei der Auflösung *Selen zurückliefs*, eine *erste* Krystallisation lieferte, deren Selengehalt fast der der Formel SeS^2 entsprechend war, noch ganz wenig unter demselben zurückbleibend, wonach dasselbe nicht wohl eine selenreichere Verbindung enthalten konnte, obgleich überschüssiges Selen vorhanden war. In den Krystallen, welche mehr Schwefel enthalten, als der Formel SeS^2 entspricht, mufs man dann noch freien Schwefel annehmen in einer Modification, deren Molecül S^1 ist. Es ist mir sehr wahrscheinlich, dafs man durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren alle monoklinischen Schwefelselenkrystalle in Se^2S, SeS^2 und S (und Se, wenn dieses nicht vor Behandlung mit Schwefelkohlenstoff durch Erhitzen unlöslich gemacht war) wird zerspalten können. Es hat mir indefs bisher an Zeit gefehlt, diesen Versuch anzuführen.

Die von den HH. Bettendorff und vom Rath dargestellten oktaëdrischen Krystalle, welche, wieder aufgelöst, als erste Krystallisation monoklinisches Schwefelselen, als letzte reinen Schwefel gaben, zeigen, dafs die in ersterem enthaltenen Verbindungen von Schwefel und Selen auch die rhombische Form des Schwefels annehmen können, wenn sie durch die Anwesenheit überwiegender Massen desselben hiezu inducirt werden.

Halle, im October 1870.

XI. *Ueber die Schmelzung kleinerer Geschosse durch Aufschlagen auf eine Eisenplatte; von J. Bodynski.*

Hr. Hagenbach hat beobachtet [1]), dafs ein bleiernes Geschofs von 40 Gramm Gewicht, das in einer Entfernung von 100 Schritten mit einer Geschwindigkeit von 320 Metern auf eine Eisenplatte aufschlug, 27 Grm. von seinem Gewichte durch Schmelzung verlor, indem nur ein verhältnifsmäfsig kleines Ueberbleibsel davon (13 Gramm) von der Eisenplatte nur mit sehr geringer Geschwindigkeit *zurückprallte*, wobei auch — wie Hagenbach selbst bemerkt — das Eisenblech sehr wenig *defirmirt* wurde. Diese *geleistete Arbeit*, sowie den *Wärmeverlust durch Leitung und Strahlung* schlägt Hr. Hagenbach so gering an, dafs er zu der Behauptung verleitet wird:

a) dafs fast alle lebendige Kraft in Wärme umgesetzt wird;

b) dafs bei Weitem die meiste Wärme zur Erwärmung und Schmelzung des Bleis verwendet wird.

Um diese Behauptung zu rechtfertigen, oder eigentlich bevor er diese Behauptung aufstellt, bestimmt Hr. Hagenbach die lebendige Kraft der Gewehrkugel, berechnet hieraus die Wärmemenge, welche bei der Umsetzung derselben in Wärme entwickelt wird, und bestimmt andererseits die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 40 Grm. Blei von 100° auf 335° zu erwärmen, und überdiefs 27 Grm. hievon zu schmelzen. (Hr. Hagenbach geht nämlich von der Voraussetzung aus, dafs die Kugel, indem sie den Gewehrlauf verläfst, eine Temperatur von 100° hat). Erstere Wärmemenge findet Hagenbach = 0,49, letztere = 0,44 Wärmeeinheiten.

Bei einem so rohen Versuche — wo weder auf den Wärmeverlust durch Leitung und Strahlung, noch auf die

1) E. Hagenbach. Diese Ann. Bd. 140. S. 486.

Verbiegung der Eisenplatte und das Zurückprallen des Geschosses Rücksicht genommen wurde, — ist eine solche Uebereinstimmung dieser beiden Zahlen (nur 0,05 Differenz) eine auffallend genaue, und kann auch allenfalls den Verdacht eines vorgefallenen Irrthums erwecken. Einen solchen Verdacht, den ich Anfangs entschieden von mir wies, finde ich aber dennoch vollkommen begründet, wie es sich aus dem Folgenden ergeben wird.

Die lebendige Kraft $\frac{mv^2}{r}$ einer Gewehrkugel, die 40 Grm. = 0,04 Kilogramm wiegt, und eine Geschwindigkeit von 320 Meter hat, ist = 2048 Kilogrammmeter. Dieses in Wärme umgesetzt, giebt 4,83 Wärmeeinheiten (wobei das mechanische Aequivalent der Wärme = 424 Kilogrammmeter genommen wird), während zum Erwärmen von 40 Grm. Blei von 100° auf 335°, und überdiefs zum Schmelzen von 27 Grm. dieses Bleis, wie es Hagenbach richtig berechnet, nur 0,44 Wärmeeinheiten erforderlich sind.

Bezeichnet m das Gewicht des Bleis, welches durch 4,83 Wärmeinheiten geschmolzen wird, so hat man

$$m\,(235 \times 0{,}031 + 5{,}37) = 4{,}83,$$

worin die Temperatur des Bleis = 100°, dessen Schmelzpunkt = 335°, die specifische Wärme = 0,031 und die Schmelzungswärme des Bleis = 5,37 angenommen wird. Aus dieser Gleichung erhält man:

$$m = 0{,}381 \text{ Kilogramm} = 381 \text{ Gramm}.$$

Wenn also wirklich alle lebendige Kraft beim Aufschlagen der Kugel auf die Eisenplatte in Wärme umgesetzt werden sollte, so würde diese Wärmemenge zur *Schmelzung von fast zehn* solchen *Gewehrkugeln hinreichen.* Da aber die Menge des geschmolzenen Bleis nicht einmal $\frac{3}{4}$ vom Gewichte einer Gewehrkugel betrug, so mufs ich die von Hrn. Hagenbach ausgesprochenen Ansichten als irrige bezeichnen.

Wenn ich es auch übrigens dahingestellt seyn lasse, wie viel von den 2048 Kilogrammmetern nicht in Wärme umgesetzt wurde (wegen der Deformirung der Eisenplatte und des Zurückprallens des Geschosses), und wie viel von

dem Reste, der wirklich in Wärme umgesetzt wurde, durch Leitung und Strahlung verloren ging; jedenfalls wurde hier der *bei weitem kleinste Theil* der lebendigen Kraft zur Erwärmung und Schmelzung des Bleis verwendet.

Man könnte zwar die angenommene Geschwindigkeit von 320 Metern als eine, durch ein Versehen unrichtig angegebene, annehmen, allein wie ich von competenter Seite erfuhr, ist dieſs eine gewöhnliche Geschwindigkeit; keinesfalls aber kann eine Gewehrkugel in einer Entfernung von 100 Schritten eine Geschwindigkeit von 102 Metern haben, und eine solche müfste man annehmen, wenn man Hagenbachs Resultate mit einander in Einklang bringen wollte.

Stanislawów, in Galizien, am 24 Nov. 1870.

XII. *Notiz betreffend den Aufsatz des Dr. Feddersen in Bd. 139, S. 639 dieser Annalen; von K. W. Knochenhauer.*

Auf Feddersen's Beurtheilung meiner Versuche über die Theilung des Batteriestromes will ich nicht eingehen: es wird besser seyn, seine eigenen Versuche und ihre Berechnung abzuwarten. Ueber den ersten Theil des Aufsatzes dagegen mufs ich Einiges bemerken, weil darin offenbar ein Mifsverständnifs und eine irrige Annahme vorkommt. Um auch andern, die mit der Sache weniger vertraut sind, den Differenzpunkt klar zu machen, schicke ich Folgendes voraus.

Feddersen lieferte zuerst (d. Ann. Bd. 116, S. 164) eine Beobachtungsreihe über die Oscillationsdauer t, als eine Batterie von 10 Flaschen über einen *gestreckten* d. h. in der Weise ausgespannten Kupferdraht entladen wurde, dafs er ohne wesentlichen Fehler bei jeder Berechnung als geradlinig betrachtet werden kann. Hierauf berechnete

Kirchhoff nach seiner Theorie diese Reihe (Ann. Bd. 121 S. 551) und zwar, wie es der geringe Widerstand der Leitung gestattete, nach der abgekürzten Formel $t = n\sqrt{A}$, worin A die elektrodynamische Constante des Schliefsungsbogens und n eine von der Gröfse der Batterie und den der Rechnung zum Grunde gelegten Einheiten abhängige, für die ganze Reihe feste Gröfse ist. (Dafs n zu klein ausfiel, kommt nicht in Betracht).

Später schickte ich acht Rollenpaare an Feddersen, aus denen er in verschiedenen Verbindungen den Schliefsungsbogen einer aus acht Flaschen bestehenden Batterie bildete und wiederum t beobachtete; zugleich hatte ich ihm die von mir gefundenen äquivalenten Längen (L) der Rollen und ihrer verschiedenen Verbindungen mitgetheilt. Die äquivalente Länge L eines irgendwie geformten Kupferdrahtes bedeutet, dafs man für ihn bei allen Versuchen ohne Störung des Resultats von dem als Norm dienenden Kupferdraht die Länge L in gestreckter Form einsetzen kann, doch abgesehen vom Widerstand und der später angeführten Störung bei sehr langen Drähten. Die von Feddersen erhaltenen Zahlen berechnete ich hierauf nach $t = m\sqrt{L}$, wo m einen für die Reihe als Mittelwerth aus allen Beobachtungen entnommenen constanten Factor bedeutet. Diese Formel bewährte sich (Ann. Bd. 127, S. 599) von $L = 16^m,2$ bis $L = 6979^m,7$. Als nun Feddersen seine nach der Kirchhoff'schen Theorie abgeleiteten Formeln über die Stromtheilung publicirte (Ann. Bd. 130 S. 459), dabei meine früheren Versuche zur Bestätigung der Theorie benutzte und den Satz aufstellte, dafs die äquivalente Länge L als Ausdruck der elektrischen Constante A anzusehen sey, so hielt ich es für nothwendig (Ann. Bd. 133, S. 447), theils noch ein reichlicheres Material an Beobachtungen über die Stromtheilung zu liefern, vor allem aber gegen die Annahme zu protestiren, dafs L mit dem A zu vertauschen sey. Denn mögen auch andere sich die Bedeutung der äquivalenten Länge nach meinen bisherigen Mittheilungen noch nicht klar zu machen vermögen, so wollte ich doch wenig-

stens verhüten, dafs man durch Annahme einer nach meinen Erfahrungen irrigen Ansicht Klarheit darüber erlangt zu haben vermeinte.

Zur Rechtfertigung meiner Ansicht wählte ich folgenden Gang. Ich zeigte zunächst, dafs die beiden Reihen für t, nach Reduction auf eine Batterie von gleicher Zahl Flaschen denselben Werth von m verlangen, wenn man bei einem Schliefsungsbogen von gestrecktem Draht nur nicht über eine Länge von etwa 100^m hinausginge; bei längerem Bogen müfste m gröfser werden, aber ebenso auch in der zweiten Reihe, wenn die natürliche Länge des Drahtes seine äquivalente Länge übertrifft; ich hatte defshalb in dieser Reihe sechs Beobachtungen ausschliefsen müssen (Ann. Bd. 127 S. 600), denn Abtheil. III No. 8 z. B. ist $L = 82^m,7$ und die natürliche Länge des vom Strom durchflossenen Drahtes $140^m,4$. Ferner wies ich nach, dafs ein spiralförmig gewundener Draht dieselbe äquivalente Länge beibehält, mögen die Windungen nur an einigen Stellen durch eine Unterlage gehalten und sonst frei seyn, oder mögen sie ganz auf einer Unterlage aufliegen und die Zwischenräume zwischen den Windungen überdiefs mit Papiermasse ganz ausgefüllt seyn. Nach diesen experimentellen Beweisen nahm ich den Fall an, man stelle einen zur Rolle r' ganz gleich gewundenen Draht ohne Unterlage her (er werde mit R' bezeichnet) und beobachte die Oscillationsdauer t und T, indem man in den constanten Theil des Schliefsungbogens erstens $33^m,5$ gestreckten Kupferdraht einschaltet (in der ersten Reihe ist die Möglichkeit zugelassen), dann zweitens R'. Berechne man nun t und T, so hat man nach der Kirchhoff'schen Theorie erst a die Constante von $33^m,5$ dann A die Constante von R' einzusetzen, nach meiner Formel erst $l = 33^m,5$, dann $L = 225^m,7$ (die äquivalente Länge von r'). Die Werthe von $a : A$ stellen sich wie $1 : 4,23$, die Werthe von $l : L$ wie $1 : 6,73$, somit weichen die Berechnungen von T nach den beiden Methoden um 16 Proc. von einander ab, wenn die Einschaltung in den kürzesten constanten Schliefsungsbogen geschehen war. Hier-

aus folgerte ich, dafs eine Vertauschung von A und L nicht zulässig sey. Vielleicht hätte ich noch hinzusetzen sollen, gäbe R' dasselbe T wie r', so läge ein Fehler in der Kirchhoff'schen Theorie, wäre dagegen T um 16 Proc. geringer als bei r', so wäre bei r' der von Kirchhoff (S. 560) erwähnte wesentliche Einfluss der Unterlage eingetreten; ich müfste aber dennoch nach meinen Voraussetzungen denselben Werth von L für R' und r' beibehalten, und zwischen beiden Berechnungsarten bliebe im T die Differenz von 16 Proc.

Offenbar aus einem Mifsverständnifs trägt Feddersen diesen Fall auf die Stromtheilung über und sucht nachzuweisen, dafs wenn im ersten Zweige R' ist, im zweiten die von mir benutzten Spiralen, sich das Verhältnifs von $a : A$ ebenfalls auf 1 : 6,73 stelle, da ich bei der Bestimmung der äquivalenten Längen meiner kleinsten Spiralen, die später als Maafs dienten, den höchstens 30′ langen Kupferdraht im zweiten Zweige irrthümlich als gestreckten Draht angenommen hätte. Hierbei findet sich die falsche Annahme, dafs bei mir die Enden dieses Kupferdrahtes nur um die Länge von r', also um etwa 8″ von einander entfernt gewesen wären. Ich hatte aber mit den Thermometern, die an den Endpunkten der Zweige, wie es Ann. Bd. 133, S. 451 angegeben ist, mindestens 4′ von einander entfernt standen, beide Zweige noch durch je 4′ Kupferdraht verbunden; es standen also die genannten Enden mindestens um 4′ aus einander. Doch ich will die Berechnung von Feddersen als richtig gelten lassen, nur mufs ich mir dann erlauben, die weitere Consequenzen zu ziehen. War der Kupferdraht im zweiten Zweige nicht gestrekt, so dafs die elektrische Constante im Verhältnifs von 6,73 : 4,23 oder von 1 : 0,63 heruntergeht, so mufs auch die von mir in Rechnung genommene natürliche Länge l in die äquivalente Länge verändert, also in demselben Verhältnifs niedriger gestellt werden, damit nach Feddersen's Annahme die Proportionalität erhalten bleibe; in Folge davon wären alle von mir gefundenen äquivalenten Längen L der Rollen im Verhältnifs

von 1 : 0,63 zu verkleinern. Damit fiele die von mir nachgewiesene Uebereinstimmung der beiden Beobachtungsreihen von t, ohne dafs die Differenz zwischen den Rollen r' und R' nach beiden Berechnungsmethoden beseitigt würde, und es war nur ein gar sonderbarer Zufall, dafs ich gerade auf äquivalente Längen L kam, welche denselben Werth von m in beiden Reihen zulassen. Ferner hätte ich die äquivalenten Längen der beiden kleinsten von mir angewandten Spiralen, die zur Bestimmung der anderen dienten, auch im Verhältnifs von 1 : 0,63 herabzusetzen, und es würde für Spirale (1) $L = 12',8$ (bisher 20,3) und für Spirale (2) $L = 20',2$ (bisher 32,0) anzunehmen seyn. Da nun die äquivalente Länge aussagt, dafs die beiden Spiralen durch 12',8 und 20',2 gestreckten Kupferdraht ersetzt werden können, und ebenso, wenn zwischen äquivalenten Längen und elektrischen Constanten Proportionalität statt findet, dafs die Constanten der Spiralen, welche nach Kirchhoff's Formel für schraubenförmig gewundene Drähte berechnet werden können, den Constanten von 12',8 und 20',2 geradlinigen Kupferdrahtes gleich seyn müssen, so möge Feddersen selbst die Rechnung durchführen. Beide Spiralen sind aus dem gewöhnlichen Kupferdraht schraubenförmig auf Glasröhren gewunden; der Draht zu Spirale (1) ist 20' lang, der zu Spirale (2) 25',5 (3" gehen auf die Enddrähte ab); jener bildet auf einer Länge von $17\frac{3}{4}$ Zoll 88, dieser auf $17\frac{1}{4}$ Zoll 78 Windungen. Wie jeder leicht absieht, wird das Resultat der Rechnung sehr wenig befriedigen. Auch ich kann die corrigirten äquivalenten Längen der Spiralen unmöglich als richtig anerkennen; für Spirale (1) kann L nicht unter 20' sinken.

Ich bin jetzt mit einer Abhandlung über den Nebenstrom beschäftigt, in deren zweiten Abtheilung, Abschnitt 1 die äquivalenten Längen wieder in Betracht kommen; ich werde dort nachweisen, wie sie berechnet werden und dafs zur vollständigen Lösung der Aufgabe nur noch die Bestimmung einer Gröfse fehlt, die aber sicher keinen Zusammenhang mit der Bestimmungsweise der elektrischen

Constante zuläfst. Da ich absehe, dafs ich körperlich behindert bis zum Abschlufs der zweiten Abtheilung noch längere Zeit gebrauchen werde, so will ich lieber den ersten Abschnitt für sich publiciren; vielleicht kann ich anderen jetzt eine klarere Einsicht in die Sache verschaffen. Ueberdiefs werden die mehrfach repetirten Reihen darthun, dafs Thermometerbeobachtungen, vorsichtig angestellt, auch bis auf 1 Proc. sichere Resultate liefern und nicht, wie Feddersen meint, nur eine mäfsige Feinheit besitzen.

XIII. *Nachtrag zu meinem Aufsatz: Ueber die Minimalablenkung des Lichtstrahls bei symmetrisch aufgestellten Prismen; von R. Most.*

In Fig. 14 Taf. II, Bd. 139 d. Ann., mufs der Lichtstrahl A_1B_1 eine zu AB_1 in Bezug auf EF_1 symmetrische Lage haben, so dafs bei richtiger Zeichnung von A_1B_1 dieser Strahl in B_1C_1 eine negative und erst in C_1D_1 eine positive Ablenkung erleidet, wenn man die nach links als die positive ansieht. Aus dem Refractionsgesetz entnimmt man durch nachfolgende geometrische Betrachtungen, dafs die Ablenkung schneller wächst als der Einfallswinkel; bezeichnet man also die Ablenkung von BC in CD mit α, so ist die von B_1C_1 in C_1D_1 gröfser als 3α, denn der Einfallswinkel $EGC_1 = 3GEC$; während nun die Gesammtablenkung von AB durch $\alpha + \alpha = 2\alpha$ ausgedrückt wird, ist die von A_1B_1 gröfser als $-\alpha + 3\alpha$, d. h. gröfser als 2α.

Das Verhältnifs der Incremente von Ablenkung und Einfallswinkel wird durch den Differentialquotienten nicht übersichtlich dargestellt, zumal wenn man genöthigt ist, zu dem zweiten Quotienten aufzusteigen; dagegen scheint nachfolgende Betrachtung die Beziehungen jener Gröfsen anschaulich darzulegen: Man denke sich zu zwei Punkten A und B

(Fig. 8, Taf. VII) die harmonischen C und D, so dafs $\frac{CA}{CB} = \frac{DA}{DB} = p$, d. h. gleich dem Brechungsexponenten ist, mache CD zum Durchmesser eines Kreises und schneide durch die Senkrechte in B den Kreis in E; zieht man von einem Punkte F in DE die Strahlen FA und FB, so ist FBD der Brechungswinkel zu dem Einfallswinkel FAB, also AFB die zugehörige Ablenkung, wenn man annimmt, dafs der Strahl aus dem dichteren Medium in das dünnere tritt. Läfst man nun FAB um das Increment $FAF_1 = \delta$ wachsen, so wächst der Brechungswinkel um $F_1BF = \delta_1$ und die Ablenkung um $F_1 - F = x$; führt man die zweiten Schnittpunkte G und G_1, H und H_1 ein und setzt, der Einfachheit halber, den Radius des Kreises der Einheit gleich, so ist bei der Kleinheit von δ

$$HH_1 = \frac{BH}{BF} FF_1, \quad FF_1 = \frac{AF}{GF} 2\delta, \quad GG_1 = \frac{AG}{FG} 2\delta,$$

da $2\delta = FF_1 - GG_1$ ist; also ergiebt sich:

$$x = \frac{HH_1 + GG_1}{2} = \frac{p.BH + AG}{GF} \delta.$$

Bewegt sich nun F von D nach E, so nehmen BH und AG beständig zu, GF dagegen ab, so dafs x beständig wächst. Zieht man von dem Mittelpunkte M und den Punkten F_1, G_1, H_1 einerseits die Lothe auf GF, andererseits auf HF, so entstehen vier kleine Dreiecke, die zu zweien dem Dreieck MLF, zu zweien dem Dreick MNF ähnlich sind, woraus sich ergiebt:

$$BH_1 - BH = 2\delta_1 . BH \frac{MN}{HF} = 2p\delta . BH \frac{MN}{GF}, \text{ da } \delta_1 = p\delta . \frac{HF}{GF} \text{ ist,}$$

$$AG_1 - AG = 2\delta . AG \frac{ML}{GF} \text{ und } G_1F_1 - GF = -2\delta . ML \frac{AF + AG}{AF - AG}.$$

Da die absoluten Werthe der drei Differenzen mit wachsendem Einfallswinkel zunehmen, so übersieht man, dafs das Increment der Ablenkung bei gleichmäfsiger Vergröfserung des Einfallswinkels nicht nur im Wachsen ist, sondern desto schneller wächst, je gröfser der Einfallswinkel bereits ist.

Mit diesen Hülfsmitteln kann man nun den symmetrischen Strahl bei einem oder bei mehreren symmetrisch aufgestellten Prismen folgendermaafsen mit aller Strenge als Minimum darlegen:

Symmetrisch zu ON (Fig. 9 Taf. VII) liegen sechs brechende Flächen Ob, $Oc \ldots Og$, die der Anschaulichkeit halber als drei Glasprismen, umgeben von Luft, gedacht werden können; $AB..GH$ sey der symmetrische Strahl und $A_1B_1..H_1$ ein ihm unendlich naher; die Brechungswinkel im Glase bei B, $C..G$ sollen kurz durch B, C usw. dargestellt werden und entsprechend bei B_1, C_1 usw.; die Ablenkungen sollen durch $\beta, \gamma..\varphi, k$ und entsprechend durch β_1, $..k_1$ bezeichnet werden; nimmt man nun die Ablenkung nach links als die positive an, so handelt es sich darum zu zeigen, dafs $\beta_1-\gamma_1+\delta_1+\varepsilon_1-\varphi_1+k_1>\beta-\gamma+\delta+\varepsilon-\varphi+k>0$ ist.

1) Da $E_1-E=D-D_1$ und $E=D$ ist, denn $<ME_1e-MEe=M$, so ist nach dem Obigen

$$\varepsilon_1-\varepsilon>\delta-\delta_1>0$$

also

$$\varepsilon_1+\delta_1>\varepsilon+\delta>0$$

d. h. der Strahl $CDEF$ hat eine Minimalablenkung nach links.

2) $G_1-F_1=G-F=C-B=C_1-B$, da $FGg-OFG=FOG$ usw.

Nun ist $F_1>F$, denn $E_1>E$, also $OE_1F_1>OEF$, folglich $E_1F_1f>EFf$, also $E_1F_1f-1R>EFf-1R$; ebenso ist $B>B_1$ und endlich ist $F=B$, also ist nicht nur

$$k_1-\varphi_1>k-\varphi>0 \quad \text{und} \quad \beta-\gamma>\beta_1-\gamma_1>0$$

sondern auch

$$k_1-\varphi_1-(k-\varphi)>\beta-\gamma-(\beta_1-\gamma_1)>0$$

d. h. $\quad k_1-\varphi_1-\gamma_1+\beta_1>k-\varphi-\gamma+\beta>0.$

Nach 1) ist

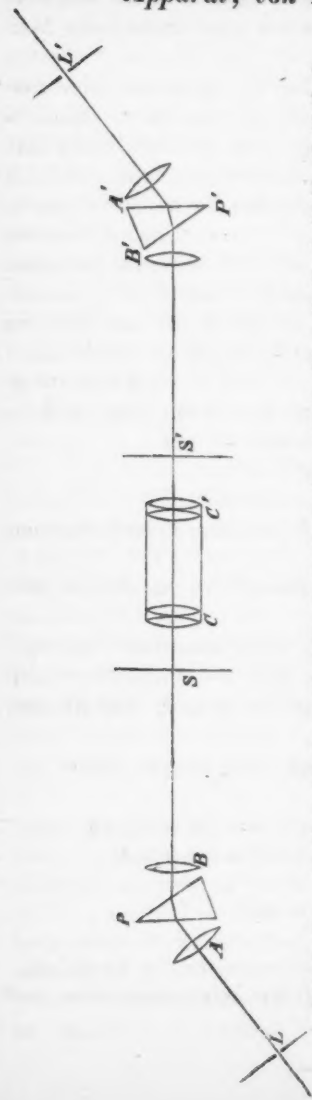
$$\varepsilon_1+\delta_1>\varepsilon+\delta$$

also

$$\beta_1-\gamma_1+\delta_1+\varepsilon_1-\varphi_1+k_1>\beta-\gamma+\delta+\varepsilon-\varphi+k>0,$$

d. h. der Strahl $AB..GH$ hat eine Minimalablenkung nach links.

XIV. *Analytisch-synthetischer Mischfarben-Apparat; von Ed. Ketteler.*



Im Folgenden möchte ich einen Apparat beschreiben, der zwar auf höchst bekannten Principien beruht, aber recht hübsch arbeitet und zu mannigfachen Verwendungen brauchbar ist. Er erinnert an das von Helmholtz eingeschlagene (aber nur für Sonnenlicht mögliche) Verfahren zur Herstellung gemischter Farben aus homogenen, sowie an das sogenannte Spektro-Refraktometer von Dutiron [1]).

Der Apparat hat den Zweck, beliebig gefärbtes, homogenes oder mischfarbiges Licht herzustellen und zwar in der Art, dafs dasselbe zu allen chromatisch-optischen Versuchen in gleicher Weise und mit gleicher Sicherheit benutzt werden kann, wie die verschiedenen von der Natur selbst gebotenen Lichtquellen. In der That läfst sich das auf analytisch-synthetischem Wege aus weifsem Licht (Petroleumflamme) in folgender Weise erzielen.

Die weifse Lichtquelle befinde sich vor dem Spalte *L*, der um die Brennweite von einer ersten Linse *A* absteht. Die Strahlen mögen dann wei-

1) *Mondes X*, 660.

ter das Prisma P durchlaufen und mittelst der Linse B in deren Fokalebene, einem Schirme S, zu einem scharfen Spektrum ausgebreitet werden. Der Schirm S lasse mittelst irgend welcher Oeffnungen nur gewisse Theile desselben durch. Schirm S befindet sich in der sehr kurzen Fokalebene eines Linsensystems C; und dieses wiederum stehe um die doppelte Brennweite von einem identischen System C' ab. Der Effekt ist dann der, dafs die durch S hindurchgegangenen Strahlen sich in S' zu einem zweiten gleichen Spektrum vereinigen, und dafs dieselben, sofern sie nicht von irgend welchen weiteren Schirmtheilen aufgehalten sind, bei ihrem Fortgange sich zu (geometrisch) genau denselben Strahlenbündeln ausbreiten wie die, die von B ausgehend, zu den Punkten von S convergirten. Die weiteren Theile, Linsen B' und A' und Prisma P', resp. gleich B, A und P, vereinigen daher schliefslich alles Licht, welches den Apparat hat passiren können, zu einem reellen Bildchen der Spalte L, das von gleicher Gröfse mit dieser, aber beliebig gefärbt ist.

Bei meinem provisorisch zusammengestellten Apparate bestehen die Linsen nur aus Brillengläsern, und sind die Fokalweiten $LA = 7$, $BS = 9$ und $SC = 1\frac{1}{2}$ Zoll. P und P' sind die beiden Stücke eines durchsägten Prisma von 60°. Längs der Ebene S lassen sich mittelst zweier Schlitten zwei mit beliebigen Oeffnungen versehene Platten und zwei weitere längs der Ebene S' verschieben. Der Apparat arbeitet trotz seiner Unvollkommenheiten und trotz der vielen Lichtschwächungen so scharf, dafs ich ihn gegenwärtig in gröfserer Vollendung (mit eiserner Unterlage, achromatischen Linsen usw.) anfertigen lasse.

Benutzt man das Bildchen L' gewissermaafsen als secundäre Lichtquelle und fängt es geradezu mit dem Spalte eines optischen Theodoliten auf, so ist der Apparat zu folgenden Anwendungen fähig:

1) Es lassen sich die Helmholtz'schen Versuche über die Mischung der homogenen Farben in möglichster Schärfe auch bei Lampenlicht wiederholen.
2) Sind die Oeffnungen der Schirme S, S' linear, so

erhält man bei Einschiebung eines Beugungsgitters oder eines Prismas (vor das Beobachtungsfernrohr) eine Nachbildung aller in der Natur nur möglichen Spectren, also *schwarze* Linien auf hellem Grunde oder helle auf dunklem oder mittelst passend schattirter Zeichnungen auch cannelirte Spectren. — Ganz prächtig eignet sich zu dieser Nachbildung das Wasserstofflicht der Geifsler'schen Röhren, das man mittelst dreier richtig aufgestellter Spalten erhält. Entfernt man nach Adjustirung des Spectrums Gitter oder Prisma, so sieht man den leuchtenden Spalt in dem bekannten rosenfarbigen Roth der elektrischen Röhren.

3) Für manche Interferenzversuche, z. B. bei der Beobachtung Talbot'scher Linien, deren auf irgend welche Weise bewirkte Ortsveränderung gemessen werden soll, erscheint es wünschenswerth, die Anfangsstellung derselben durch eine fixe Spektrallinie zu markiren. Der Apparat gestattet das mittelst eines in *S* ausgespannten, verschiebbaren Fadens.

4) Es erscheint möglich, die Brechungsindices einer und derselben homogenen, dunkeln Wärmefarbe für verschiedene Substanzen zu messen, etwa mittelst einer statt eines Fadenkreuzes verwendeten Thermosäule und durch Berechnung der entsprechenden Wellenlänge die Dispersionsformeln auch für das calorische Spektrum zu prüfen.

5) Läfst man durch den Apparat mittelst zweier Spalten nur äufserstes Roth und äufserstes Violett hindurchgehen und bringt auf das Tischchen des Spektrometers ein Prisma mit brechendem Winkel von wenigen Graden, so läfst sich den beiden neben einander auftretenden und durch ein absolutes Dunkel von einander getrennten, so verschieden brechbaren Spektrallinien mittelst Abänderung der Spaltdimension eine solche Breite geben, dafs dieselben sich eben berühren. Sind die Objective beider Rohre fehlerfrei achromatisch, so sieht das Auge (von dessen Chromatismus

freilich abgesehen) beide Farben in gleicher Ebene; die Berührungslinie ist scharf, und die Verschiebungen des Auges bewirken keine Aenderung in ihrem Nebeneinander. Wo nicht, so liegt das violette Bild vor oder hinter dem rothen, und eine genaue Messung wird unmöglich. — Ich bin geneigt, diese Probe des Achromatismus für eine äufserst scharfe zu halten und möchte sie daher den optischen Instituten empfehlen.

6) Der Apparat eignet sich auch vorzüglich für demonstrative und Vorlesungszwecke, bildet er doch die synthetische Ergänzung des analytischen Spektroskopes. Insbesondere läfst sich damit die ungleiche Dispersion der verschiedenen Medien ad oculos klar machen. Enthält z. B. der Schirm *S* auf hellem oder dunklem Grunde eine geometrische oder architektonische Zeichnung, Portrait usw., so wird dieselbe mittelst des Spektroskopes natürlich wieder hervortreten. War die Zeichnung correct bei Anwendung eines Prismas von Schwefelkohlenstoff, so wird sie mittelst eines Wasserprismas verzerrt erscheinen.

In die Nothwendigkeit, einen solchen Apparat construiren zu müssen, kam ich durch üble, sub 5 erwähnte Erfahrungen. Ohne ihn scheint eben die Untersuchung der Gasspectren unmöglich. Im Uebrigen würde sich die plattdochtige Petroleumflamme, die ich mit schmaler Kante dem Spalte gegenüberstelle, wohl mit Vortheil durch glühendes Platingewebe ersetzen lassen.

Bonn, December 1870.

XV. *Ueber einen durch Hrn. Lüdtge angegebenen molekular-statischen Satz;*

von G. van der Mensbrugghe,
Repetent an der Universität von Gent.

Zu Folge der Untersuchungen der HH. Plateau [1]) und Dupré [2]), hängt die Spannung der flüssigen Lamellen keineswegs von ihrer Dicke ab, wenn nur diese den doppelten Radius der Wirksamkeit der molekularen Anziehung übertrifft. Nun, in einem kürzlich erschienenen Artikel [3]), hat H. Lüdtge zu beweisen versucht, dafs die flüssigen Lamellen immer eine stärkere Spannung gewinnen, je nachdem sie dünner werden; der Versuch, durch welchen der Verfasser seinen Satz unterstützt, ist folgender:

Er bildet zwei ebene Lamellen von Glycerin-Flüssigkeit an den Enden eines hohlen Cylinders, und bläst hernach Luft hinein, so dafs die Lamellen convex werden; wenn deren Spannungen gleich sind, was nothwendig der Fall ist, wenn man nur *eine* Flüssigkeit braucht, so müssen die zwei Flächen denselben Druck ausüben und also dieselbe Krümmung zeigen. Im Gegentheil ist die Krümmung verschieden, wenn die Spannungen ungleich sind, d. h. wenn man zwei verschiedene Flüssigkeiten anwendet. Es ist aber auch möglich, nach der Meinung des Hrn. Lüdtge, in zwei von derselben Flüssigkeit gebildeten Lamellen verschiedene Krümmungen zu beobachten; es genügt dafür die zweite Fläche nur zu bilden, wenn die erste schon gefärbt erscheint, bläst man alsdann Luft in den Cylinder, »so werden stets« sagt der Verfasser, die beiden Calotten verschiedene Krüm-

1) *Recherches expér. et théor. sur les fig. d'équil. des lig. sans pes., 5. série*, §. 31 *bis* 33, (*Mém. de l'Acad. Roy. de Belgique, t. XXXIII*, 1861). (Diese Ann. Bd. CXIV, S. 597.)

2) *Théorie mécanique de la chaleur, Paris* 1869, *Chap. IX.*

3) Ueber die Spannung flüssiger Lamellen (s. diese Annalen Bd. CXXXIX, S. 620).

mung zeigen, und zwar ist die der letztgebildeten Lamelle die gröfsere, d. h. ihre Spannung die geringere, während die dünne Lamelle geringere Krümmung, gröfsere Spannung zeigt.... Diese Versuche sind sowohl mit Glas- als Metallcylindern, sowohl mit Seifenlösung als mit Quillaya-Decoct angestellt worden, und wenn auch keine genauen Messungen zweckmäfsig erschienen, so ergab doch die Beobachtung für einen Versuch mit Seifenlösung, dafs während fünf Minuten die Spannung von 2,8 auf 2,84 gestiegen war«.

Weil diese Thatsachen mit den so scharfen, durch Hrn. Plateau über die flüssigen Lamellen gemachten, Beobachtungen in Widerspruch stehen, hat dieser Physiker mich gebeten, den Schlufssatz von Hrn. Lüdtge der Prüfung genauer Versuche zu unterwerfen; diese Prüfung scheint um so zweckmäfsiger, als weder die Dimensionen der gebrauchten Cylinder, noch ihre Stellung, noch der Grad der Convexität der geblasenen Lamellen, noch die Mittel, welche man anwendete, um die Krümmungs-Differenzen der zwei Blasen zu messen, durch den Verfasser angegeben werden: andererseits untersucht er gar nicht, ob, aufser den Spannungs-Differenzen beider Lamellen, noch andere Ursachen bestehen, welche eine Krümmungsänderung veranlassen können. So scheint es a priori, dafs der durch Hrn. Lüdtge angegebene Satz nur auf unbestimmte und ungenaue Versuche beruht; aufserdem steht dieser im Verhältnifs zu keiner angenommenen theoretischen Behauptung. Ich werde daher einige Experimente beschreiben, welchen ich so viel Schärfe als möglich zu geben versuchte.

Nachdem ich auf einem passenden Stativ einen hohlen blechernen Cylinder von 4 Centim. Durchmesser und 15 C. Länge horizontal befestigt hatte, brachte ich in Berührung mit dem Rande jeder Oeffnung eine in einem 6 Centim. weitem Drahtringe mit Glycerin-Flüssigkeit gebildete ebene Lamelle; sobald diese entfernt wurde, bekam ich zwei ebene und den Cylinder schliefsende Lamellen; durch eine zugespitzte und mit derselben Flüssigkeit benetzte Glasröhre blies ich dann mit dem Munde Luft hinein, bis die zwei gebildeten

Calotten ein wenig kleiner als Halbkugeln waren; da das innere Gas wärmer war als die Luft, wartete ich 6 oder 8 Minuten, und in der Zwischenzeit lagerte ich fortwährend Tropfen von Glycerin-Flüssigkeit an der oberen Fläche jeder Lamelle ab; weil die Tropfen sich theilweise auf der Oberfläche der Calotten verbreiteten, so konnten diese nicht dünner werden; sobald ich vermuthete, das beide Lamellen-Seiten mit gleich warmer Luft benetzt, zielte ich auf den Gipfel einer der Lamellen mit dem Fernrohre eines Kathetometers, dessen Axe horizontal und derjenigen des Cylinders parallel war. Von diesem Augenblick an liefs ich die Lamelle, auf deren Gipfel ich gezielt, allmählich an Dicke abnehmen, während ich durch die Ablagerung von aufeinander folgenden Tropfen der anderen Lamelle eine möglichst gleiche Dicke erhielt. Von beiden Calotten, deren Spannungen ich verglich, hatte also die erste eine nahezu gleiche Dicke, die zweite aber, welche dünner und dünner wurde, färbte sich bald prächtig, insbesondere an den oberen Theilen; so hatte ich durch verschiedene Versuche erkannt, dafs während der ganzen Dauer der dünneren Lamelle (von 10 bis 20 Minten[1]), das Bild des Flächengipfels in Berührung mit der vertikalen Linie des Fadennetzes blieb. Zwar habe ich bisweilen in diesem Bilde kleine Schwankungen beobachtet, sie waren aber nur von 10 bis 15 Hundertstel eines Millimeters. Es ist also gestattet daraus zu schliefsen, dafs, im Widerspruch mit dem Satze des Hrn. Lüdtge, die Spannung nahezu dieselbe in beiden Lamellen geblieben ist.

Oben habe ich gesagt, dafs ich die zwei Lamellen fast halbkugelig blies; so zwar trifft man die zweckmäfsigsten Bedingungen, um eine zufällige Spannungsänderung in der dünneren Lamelle wahrzunehmen: zum Beweise genügt es,

1) Die durch mich gebrauchte Glycerin-Flüssigkeit war schon sehr alt; dadurch hatte sie einige ihrer Eigenschaften verloren; zum Beispiel, eine Blase von 1 Decimeter Durchmesser, die auf einem Drahtringe, nach der Versuchsmethode des Hrn. Plateau, ruhte, dauerte höchstens 1 Stunde.

das Verhältnifs zwischen den unendlich kleinen Variationen des Pfeiles und denen des Halbmessers der fraglichen Calotte zu bestimmen. Nennen wir p den von beiden Calotten aus geübten Druck, r den Halbmesser der Kugeln, zu den sie gehören, und t die gemeinschaftliche Spannung der zwei nach Voraussetzung gleich dicker Lamellen; so haben wir die Gleichung: $p = \frac{2t}{r}$. Nun wenn, in einer der Calotten, t um eine unendlich kleine Quantität wächst, können wir schreiben: $dp = 2 \cdot \frac{r\,dt - t\,dr}{r^2}$; sobald eine Calotte in ihren Dimensionen geändert ist, wird die andere ein verschiedenes Volumen umhüllen, aber die Pressionsänderung ist dieselbe und gleich $dp = -\frac{2t\,dr'}{r^2}$; hier ist, da die Dicke ungeändert bleibt, die Spannung noch dieselbe, während r um dr' wächst. Aber es ist leicht zu beweisen, dafs $dr = dr'$. In der That, wenn $V = fr$, $V' = fr'$ die durch beide Calotten umhüllten Volumina bezeichnen, haben wir offenbar $dV = f\,dr$, $dV' = f'\,dr'$; da aber die Summe $V + V'$ constant bleibt, und anfangs r' und r gleichkommen, so ist $dV = -dV'$, $dr = -dr'$, und folglich $dp = 2 \cdot \frac{2\,dt - t\,dr}{r^2} = \frac{t\,dr}{r^2}$; woher $dr = \frac{r\,dt}{2t}$; also ist das Differential des Halbmessers dem Halbmesser selbst proportional; folglich ist es zweckmäfsig, ziemlich grofse Lamellen anzuwenden; defswegen habe ich dem Cylinder einen Durchmesser von 4 Centim. geben lassen; diese Gränze kann man schwer überschreiten, ohne die Dauer der Lamellen bedeutend zu mindern.

Um jetzt dr als eine Function des Differentials des Calottenpfeiles f auszudrücken, bezeichnen wir durch ϱ den Halbmesser des Cylinders; so bekommen wir: $2fr = \varrho^2 + f^2$, $r = \frac{\varrho^2 + f^2}{2f}$, $dr = \frac{1}{2} \cdot \frac{f^2 - \varrho^2}{f^2} df$. Daraus folgt dafs $\frac{f^2 - \varrho^2}{f^2} df = \frac{r\,dt}{t}$, und $df = \frac{1}{2} \cdot \frac{f^2 + \varrho^2}{f^2 - \varrho^2} \cdot \frac{f}{t}\,dt$. Den gröfsten Werth hat also df, wenn $f = \varrho$, d. h. es ist sehr nützlich, wie ich schon gesagt, den Calotten einen so wenig wie möglich von dem des Cy-

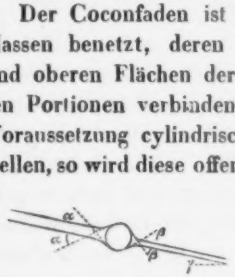
linders verschiedenen Durchmesser zu geben; dennoch darf die eine oder andere Lamelle nicht gröfser seyn als die Halbkugel, denn sonst ist das Gleichgewicht durch die kleinsten Ursachen zerstört.

In den vorhergehenden Beobachtungen habe ich die Pfeile der zwei Calotten nicht verglichen, weil diese Pfeile nicht nur durch einen Unterschied zwischen den Spannungen beider Lamellen ungleich seyn können, sondern auch, weil die Basen des Cylinders oft nicht genau kreisrund, einander gleich und parallel sind. Somit müssen alle diese Bedingungen offenbar vereinigt bestehen, damit für gleiche Spannungen beider Calotten, die auf den zwei Grundflächen ruhen, die Pfeile genau gleich seyen. Aufserdem mufs der Cylinder horizontal seyn, sonst wird der Pfeil der höheren Lamelle durch die Schwere vermindert, während derjenige der anderen Lamelle vergröfsert wird. Wahrscheinlich hat Hr. Lüdtge seinen Satz gefunden, weil seine Verfahrungsmethode nicht ganz von der einen oder der anderen dieser Ursachen unabhängig war.

1) Lüdtge hat seinen Satz noch durch das folgende Experiment zu unterstützen versucht. Wenn ein in zwei Punkten eines Drahtringes befestigter Coconfaden in eine Glycerinflüssigkeitslamelle, die diesen Ring benetzte und etwas zum Horizonte geneigt war, eingeschaltet wurde, so zeichnete dieser Faden erst eine Art von Kettenlinie, deren Gipfel unten war, dann erhob er sich nach und nach, und wurde endlich oben convex. Der Verfasser erklärt diese Steigung indem er behauptet, dafs von den zwei Theilen, in welche die Lamelle durch den Coconfaden getrennt, der obere dünner als der untere, und deshalb, seinem Satze nach, eine gröfsere Spannung hatte. Deshalb habe ich mehrmals diesen Versuch wiederholt, und fast immer hat die untere Lamelle die schönsten Farben gezeigt, vornehmlich in der Nähe der Befestigungspunkte des Fadens, während am oberen Theile, wenigstens in einer gewissen Entfernung der festen Punkte, nur Roth und Grün der letzten Ordnungen erschienen. Man sieht hieraus, dafs, wenn Hr. Lüdtge's Satz richtig

wäre, der Coconfaden anstatt zu steigen, tiefer sinken und sich mehr und mehr spannen würde. Wie aber kann man über die wirkliche Bewegung Aufschluſs geben, wenn diese durch keine Spannungsdifferenz der beiden Lamellenportionen erklärt werden darf. Meiner Ansicht nach lautet die Theorie des Phänomens wie folgt:

Der Coconfaden ist offenbar durch zwei kleine flüssige Massen benetzt, deren Oberflächen sich mit den unteren und oberen Flächen der ebenen durch den Faden getrennten Portionen verbinden. Wenn wir uns eine zum (nach Voraussetzung cylindrischen) Faden senkrechte Ebene vorstellen, so wird diese offenbar das System in verschiedene hierneben gezeichnete Linien schneiden (der Klarheit wegen hat man die Dimensionen vergröfsert); nennen wir α den Winkel, welchen die am Berührungspunkte einer der concaven Flächen und des Fadens, an dessen einer Seite gezogene Tangente mit der Ringsebene bildet, β den homologen Winkel an der anderen Seite des Fadens, γ die Neigung der Lamelle zum Horizonte, t die Spannung der Glycerinflüssigkeit und p das Gewicht der Durchschnitte des Fadens und der daran haftenden concaven flüssigen Massen; wenn wir die zwei Lamellenflächen als symmetrisch betrachten, so haben wir für die Gleichgewichtsbedingung des Systems:



$$2t\cos\alpha = 2t\cos\beta + p\sin\gamma.$$

Diese Gleichung zeigt 1°, dafs wenn $\gamma = 0$, d. h. wenn der feste Ring horizontal ist, $\alpha = \beta$, was von vornherein offenbar war; 2°, dafs wenn γ sehr klein, und aufserdem α merklich kleiner als β ist, die Composante $2t\cos\alpha$ gröfser seyn darf als die Summe der beiden anderen, und in diesem Falle findet eine Steigung des Systems statt; 3°, dafs diese Bewegung in den verschiedenen Punkten des Fadens um so leichter wird, je nachdem β gröfser wird als α; wenn $\gamma = 90°$, so wirkt die ganze Kraft p von oben nach unten, und der Faden steigt nur in den Punkten, wo α merklich kleiner ist als β. Diese drei theoretischen Folgerungen

werden durch directe Versuche bestätigt. Die vorhergehenden Experimente beweisen schon die zwei ersten; was die dritte betrifft, beobachtet man dafs, wenn die Lamelle vertikal ist, der Faden nur in den in der Nähe der Befestigungspunkte liegenden Stellen eine steigende Bewegung zeigt, die mittleren Theile aber würden den Faden nach unten ziehen, weil da p sehr grofs ist und $\beta = \alpha$.

Die vorhergehenden Thatsachen zeigen schon auffallend, dafs die gröfste Spannung den dünnsten Lamellenportionen nicht angehört; dieses kann man auch beweisen, indem man eine kleine Menge Bärlappsamen auf die Oberfläche einer geneigten und schon oben gefärbten Lamelle fallen läfst, alsdann sieht man keine steigende Bewegungen, sondern ganz unregelmäfsige Verrückungen, welche man nur einem Mangel an Gleichartigkeit der flüssigen Theile zuschreiben darf.

Um diesen Aufsatz zu endigen, werde ich noch einen anderen merkwürdigen Versuch mittheilen, der mir auch im Widerspruch mit Hrn. Lüdtge's Theorie zu stehen scheint. Nachdem ich eine Lamelle im festen Drahtringe gebildet, legte ich auf diese einen etwa 12 Centim. langen Coconfaden, dessen zwei Enden aneinander geknüpft waren, dann zerrifs ich die durch den Faden begränzte Lamelle: So bekam ich, wie ich in einer anderen Mittheilung gesagt [1]), eine genau kreisrunde Umfangslinie, die in allen Theilen der übrigen Lamelle im Gleichgewicht blieb, wenn nur der Drahtring genau horizontal war; alsdann neigte ich um 5° bis 10° die Ringsebene, und alsbald bewegte sich der Faden nach dem oberen Theil der Lamelle und behauptete das Gleichgewicht, so lange als diese eine hinreichende Dicke behielt. Wenn aber nach einigen Minuten die Lamelle dünner geworden war, und sich schon oben Farben zeigten, sank der Umrifs nach und nach, obgleich man annehmen mufs, dafs die Lamellendicke unter dem Faden gröfser war als über demselben; diese Bewegung dauerte allmählig fort, je nachdem die Verdünnung der Lamelle bedeutender wurde;

1) S. diese Annalen Bd. CXXXIII, S. 277.

nach 10 bis 15 Minuten kam der Faden mit dem unteren Ringtheile in Berührung.

Diesen Versuch kann man leicht wie folgt erklären: die flüssige Lamelle und der kreisförmige Coconfaden bilden ein System von schweren Theilen, deren die einen in Betreff der anderen beweglich sind; so kann das Gleichgewicht in jedem Augenblick nur stattfinden, wenn der Schwerpunkt des Systems so tief als möglich liegt. Während aber die Lamelle verhältnifsmäfsig noch dick ist, d. h. noch keine Farben zeigt, haben der Coconfaden und die daran haftende kleine Masse ein hinsichtlich der die Lamelle bildenden Flüssigkeit unbedeutendes Gewicht; deshalb steigt der Faden nach den höchsten Punkten der Figur, deren Schwerpunkt so weit als möglich hinunter kommt. Weil aber die Lamelle sich mehr und mehr färbt und verdünnt, erlangt alsbald der Faden ein gröfseres Gewicht als eine im Umfang gleiche Portion der Lamelle und wird so hinabgerissen.

Um diese Erklärung zu bestätigen, genügt es, eine Reihe Tropfen von Glycerinflüssigkeit am oberen Theile der Lamelle abzulegen; bald wächst deren Dicke und der Faden steigt wieder allmählig.

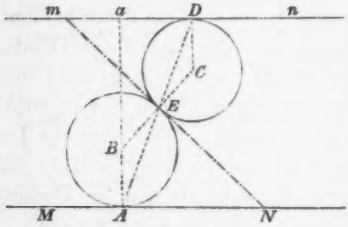
XVI. *Ein kleiner Versuch mit Schrot; von E. Reusch.*

Wenn man mit geöffneter Pincette in ein mit kleinen ziemlich gleichen Schrotkörnern gefülltes Gefäfs einfährt und die Pincette rasch schliefst, so ergiebt sich die eigenthümliche Thatsache, dafs man meistentheils ein Paar gegen einander gestemmter Schrotkörner zwischen der Pincette vorfindet. Sehr oft erfafst man zwei, sogar drei Paare und nur sehr selten ein einzelnes Korn.

Die zu diesem Versuch besonders geeignete Art von Pincetten ist die der Uhrmacher, übrigens kann jede nicht

gar zu spitzige Pincette mit ebenen und nahezu parallelen Innenflächen zum Versuch dienen. Die Schrote hatten ziemlich verschiedene Durchmesser; dieselben variirten von 1,5 bis 2,3^{mm}. Die freie Weite der Pincette betrug gegen 8^{mm}, war also erheblich gröfser als der doppelte Schrotdurchmesser.

Betrachtet man die eingeklemmten Schrote näher, so bemerkt man, dafs die Verbindungslinie BC der Mittelpunkte mit der gemeinschaftlichen Normale Aa der Pincettenflächen innerhalb gewisser Gränzen verschiedene Winkel macht, so wie dafs die Ebene $ABCD$ rings um Aa in den verschiedensten Azimuthen liegen kann. Hiernach giebt es für zwei Schrotkörner sehr viele Gleichgewichtslagen, und die Wahrscheinlichkeit, beim Schliefsen der Pincette ein oder mehrere Paare in einer solchen Gleichgewichtslage zu überraschen, ist grofs.



Bei der näheren Betrachtung einer solchen Stellung wollen wir zunächst vom Gewichte der Kugeln absehen und uns blos mit den wechselseitigen Wirkungen an den Berührungspunkten A, E, D beschäftigen. Ohne Reibung wäre kein Gleichgewicht denkbar; denn zieht man die zu BC senkrechte Berührungsebene NEm, so kann man sich unter MNm, Nmn zwei Hohlkeile vorstellen, und wenn dann die Fläche mn unter einigem Druck gegen die ihr parallele und festgedachte Fläche MN geführt würde, so würde die Kugel B nach links, die Kugel C nach rechts hinausgleiten. In Folge der unvollkommenen Glätte entwickeln sich aber in den Berührungspunkten Widerstände gegen das Gleiten, welche für die Kugel B gegen N, für die Kugel C gegen m gerichtet sind, und diese Widerstände, verbunden mit den längs AB, BC, DC gerichteten Drucken, liefern daher in den Berührungspunkten wechselseitige Einwirkungen, deren Richtungen mit den Normalen in jenen Punkten gewisse

Winkel machen. Für das Gleichgewicht der Kugel B müssen aber diese Einwirkungen in A und E nothwendig in die Richtung AE, für die Kugel C in die Richtung DE fallen; weil aber die drei Punkte A, E, D ohnehin auf dieselbe Gerade AD fallen, so ist AD die gemeinschaftliche Richtung aller Einwirkungen. Aus der Lehre von der Reibung weifs man aber, dafs zwischen zwei sich berührenden Körpern kein Gleiten eintritt, so lange die Richtung der wechselseitigen Drucke, wie grofs sie im Uebrigen seyn mögen, mit der Normalen im Berührungspunkt einen Winkel bildet, der kleiner ist als der sogenannte *Reibungswinkel*, d. h. der Winkel, dessen trigonometrische Tangente gleich dem Reibungscoëfficienten ist. Für die drei Berührungsstellen wird man im Allgemeinen verschiedene Reibungscoëfficienten und folglich Reibungswinkel in Betracht zu ziehen haben: jede Lage der Kugeln wird aber eine Gleichgewichtslage seyn, für welche der Winkel $BAD = BEA = CDE$ kleiner ist als der kleinste Reibungswinkel. — Wäre z. B. $\frac{1}{3}$ der kleinste Reibungscoëfficient, so wäre 18° der kleinste Reibungswinkel, und die Verbindungslinie BC der Mittelpunkte könnte mit Aa alle Winkel von 0° bis 36° machen.

Wir haben das Gewicht der Kugeln nicht berücksichtigt. Erfahrungsmäfsig ist nun das Gleichgewicht der eingeklemmten Schrotkörner ein recht stabiles in allen Stellungen, welche man der Pincette im Raum geben mag, während doch eine Störung des Gleichgewichts durch das Hinzutreten weiterer Kräfte, wie die Gewichte der Kugeln, zu befürchten stände. Bedenkt man aber, dafs eine solche Gleichgewichtsstörung immer in einem kleinen Rollen der Kugeln an einander und an den Pincettenflächen bestehen müfste, und dafs diese Bewegung in der Abplattung des weichen Bleis ein erhebliches Hindernifs findet, so wird man wohl hierin den Hauptgrund für jene Stabilität suchen, aber auch zugleich einsehen, wie mit anderem Material, z. B. mit Kugeln aus Glas oder Stahl, die Verhältnisse sich etwas anders als mit den Schrotkörnern gestalten dürften.

Tübingen, 26. Dec. 1870.

XVII. *Bemerkungen zu den Untersuchungen von Andrews über die Compressibität der Kohlensäure; von D. Mendelejeff.*

Andrews hat bemerkenswerthe Versuche über die Compressibilität der Kohlensäure angestellt [1]) und gefunden, dafs bei 30,9° C. ein Uebergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand noch deutlich wahrzunehmen ist, bei einem Druck von gegen 74 Atmosphären. Er hat gefunden, dafs bei höheren Temperaturen eine Condensation des Kohlensäuregases durch keinen Druck herbeigeführt werden kann, während bei niedrigeren Temperaturen dieselbe durch einen bestimmten Druck bewirkt wird. Die Temperatur von 30,9° C. nennt Andrews den kritischen Punkt der Kohlensäure. Indem er seine Beobachtungen mit denen von Cagniard de la Tour vergleicht, erkennt Andrews an, dafs seine Versuche nur eine Abänderung derjenigen des Letzteren sind, und schliefst daraus, dafs eine solche kritische Temperatur für alle Körper stattfinde, dafs bei höherer Temperatur der Dampf sich nicht verdichte — daher ein Gas darstelle — während bei niedrigerer Temperatur derselbe durch einen bestimmten Druck condensirt werde, daher wirklicher Dampf sey. Andrews sagt hierüber Folgendes: »Wir haben gesehen, dafs die Ueberführung der Kohlensäure aus einem vollkommenen Gase in eine vollkommene Flüssigkeit durch einen continuirlichen Proceſs ausgeführt werden kann und dafs das Gas und die Flüssigkeit nur entfernte Stufen einer langen Reihe ununterbrochener physikalischer Veränderungen sind. Unter gewissen Bedingungen der Temperatur und des Druckes befindet sich in der That die Kohlensäure in einem Zustande der Unbeständigkeit, wie wir uns ausdrücken möchten, und geht plötzlich mit Entwickelung von Wärme und ohne Er-

1) *Philosophical Magazine* 1870 XXXIX, 150. Diese Ann. Ergänzungsband V, S. 64.

höhung des äufseren Druckes, in ein Volum über, welches bei einem continuirlichen Procefs nur auf einem langen weitläufigen Wege erreicht wird.«

»Bei der plötzlichen Veränderung, welche sich hier einstellt, zeigt sich, während der Procefs verläuft, ein merklicher Unterschied in den optischen und physikalischen Eigenschaften zwischen der Kohlensäure, welche auf ein kleineres Volum zusammengefallen ist, und derjenigen, welche sich noch nicht verändert hat. Es ist daher hier keine Schwierigkeit zwischen Flüssigkeit und Gas zu unterscheiden. Aber in anderen Fällen kann man keinen Unterschied finden; und unter vielen Umständen ist es, wie ich beschrieben habe, vergeblich, sich zu bemühen, ob man die Kohlensäure gasförmig oder flüssig nennen solle. Kohlensäune von 35°,5 Temperatur wird bei einem Drucke ven 108 Atmosphären auf $\frac{1}{430}$ des Volums reducirt, das sie unter dem Druck einer Atmosphäre einnahm; aber wenn jemand fragte, ob sie sich jetzt in einem gasförmigen oder in einem flüssigen Zustande befinde, so würde ihm, glaube ich, auf diese Frage keine bestimmte Antwort zu Theil werden. Kohlensäure von 35°,5 und unter 108 Atmosphären Druck steht nahezu in der Mitte zwischen dem Gase und der Flüssigkeit; und wir haben durchaus keinen genügenden Grund, welcher uns berechtigt sie der einen Form der Materie näher zu stellen als der anderen.«

Aus den angeführten, so wie aus manchen anderen Stellen der Abhandlung von Andrews könnte leicht die Vorstellung abgeleitet werden, als ob der Uebergang eines Gases in eine Flüssigkeit bei bestimmten Temperaturen weniger deutlich und scharf wäre als unter gewöhnlichen Bedingungen. Die Unrichtigkeit einer solchen Folgerung, sowie das Fehlen deutlicher Unterschiede zwischen Gasen und Flüssigkeiten in der Abhandlung von Andrews, veranlassen mich einige Bemerkungen über diesen Gegenstand zu machen, umsomehr als ähnliche Untersuchungen von mir vor ungefähr 10 Jahren ausgeführt worden sind. In einer Abhandlung »Ueber die Cohäsion einiger Flüssigkeiten«, die

im russischen chemischen Journal von Jahre 1860 erschienen ist, habe ich Folgendes ausgesprochen: »Es ist schon lange bekannt, dafs durch Erwärmung die Höhe der Flüssigkeitssäulen in Capillarröhren verringert wird: da nun die Höhe direct von der Cohäsion der Flüssigkeitstheilchen abhängt, so folgt daraus dafs letztere durch Erwärmen verringert wird. Frankenheim und seine Schüler, Brunner und Wolf, haben die Abhängigkeit der Veränderungen des Cohäsionscoëfficienten a^2 von der Temperatur für viele Flüssigkeiten bestimmt. Als allgemeine Schlufsfolgerung aus ihren Untersuchungen, sowie aus den meinigen, ergiebt sich, dafs der Cohäsionscoëfficient a^2 sich stärker verändert als das specifische Gewicht. Die Abhängigkeit zwischen den Verbindungen der Temperatur und a^2 läfst sich gröfstentheils innerhalb der Fehlergränzen durch die Gleichung $a^2 = A - Bt$ ausdrücken. So gilt für das Wasser für 8° bis 80° die Gleichung $a^2 = 15{,}33 - 0{,}0282\,t$; für den Aether (nach Brunner) die Gleichung $a^2 = 5{,}35 - 0{,}0280\,t$. Solche Formeln zeigen offenbar, dafs bei einer bestimmten Temperatur a^2 gleich 0 seyn wird. So ist aus den angeführten Formeln ersichtlich, dafs für das Wasser a^2 gleich 0 seyn wird bei 543°, für Aether bei 191°, für Alkohol bei 249°. Was wird nun bei diesen Temperaturen aus den Flüssigkeiten werden? Wenn $a^2 = 0$ ist, so wird offenbar die Höhe des Meniscus $= 0$ werden, d. h. die Oberfläche der Flüssigkeit in der Capillarröhre wird eine Ebene bilden und im Niveau seyn mit der Flüssigkeit im weiten Gefäfse. Wenn a^2 das Maafs ist für die Cohäsionskraft der flüssigen Molecüle, so mufs bei $a^2 = 0$ die Flüssigkeit zu einem Körper ohne Cohäsion, zu einem Gase werden, d. h. sie wird sich in Dampf verwandeln, ungeachtet der Kleinheit des Raums. Dieser deutliche Schlufs aus dem oben Gesagten wird vollkommen durch den Versuch bestätigt. Die Versuche von Cagniard de la Tour haben gezeigt, dafs für die obengenannten Flüssigkeiten Temperaturen existiren, bei denen dieselben vollständig in zugeschmolzenen Röhren verdampfen, deren Volum nur wenig

gröfser ist als das Volum der Flüssigkeit; folglich wird, ergiebt sich hieraus, die Existenz einer Gränze, wenn die Adhäsion der Flüssigkeiten gleich 0 ist. Wolf hat im Jahre 1858 (*Ann. de Chim. et de Phys. T.* 49, *p.* 259) gezeigt, dafs bei der Temperatur, bei welcher Aether in zugeschmolzenen Röhren ganz in Dampf verwandelt wird, der Meniscus verschwindet und das Niveau des Aethers in der Capillarröhre und in der weiten Röhre gleich ist. Die Beobachtung wurde von Drion (*ibid.* 1859, *T.* 56, *p.* 221) bestätigt und erweitert. Die Temperatur dieser Umwandelung der Flüssigkeit in Gas, und diese absolute Siedetemperatur, wo $a^2 = 0$ ist, liegt für den Aether bei gegen 190°, wie sich ebenfalls aus der Formel ergiebt.«

In derselben Abhandlung des chemischen Journals findet sich ein ausführlicher Bericht über meine Untersuchungen über die Capillarität der Flüssigkeiten, und es sind einige Data angeführt über die Veränderung dieses Coëficienten für, von früheren Forschern noch nicht untersuchte Flüssigkeiten. Um die Richtigkeit der früheren Beobachtungen zu controliren, sowie der Formeln, welche die Veränderung des Capillaritätscoëficienten mit der Temperatur ausdrücken, habe ich durch directen Versuch die Temperatur der vollständigen Verdampfung für einige Flüssigkeiten bestimmt; hierbei wurde der Raum über der Flüssigkeit verändert um zu erfahren, ob die Temperatur der vollständigen Verdampfung nicht von der Gröfse des Raumes abhängig sey, welchen der Dampf einnehmen mufs. Es ergab sich, dafs die Erscheinung nur von der Temperatur abhängt, und nicht vom Drucke. Unter den von mir untersuchten Flüssigkeiten ergab sich das kleinste a^2 für das Chlorsilicium, woraus ich schlofs, dafs die Temperatur der unbedingten Verdampfung desselben niedrig seyn würde. Nach meinen Untersuchungen ist der Cohäsionscoëficient des Siliciumchlorids bei 20°,4 = 2,72; die Veränderung desselben für 1° C. bei gewöhnlicher Temperatur = 0,0142. Es folgt hieraus, dafs bei $t = 212°$ der Cohäsionscoëficient gleich 0 seyn mufs. Es war natürlich schwierig aus Versuchen, die bei 10° an-

gestellt waren, wie die meinigen, auf Erscheinungen bei 200° zu schliefsen, und die Berechnung konnte daher nur annähernd seyn; doch entsprach dieselbe genügend der Beobachtung. Ich erhitzte drei zugeschmolzene Röhren mit Siliciumchlorid und luftleer im Paraffinbade und fand die Temperatur der vollständigen Verdampfung des Siliciumchlorids bei 235 bis 240°.

In meiner Untersuchung »Ueber die Ausdehnung der Flüssigkeiten beim Erwärmen über ihren Siedepunkt« (Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 119 S. 11) habe ich bei Anlafs ähnlicher Beobachtungen Folgendes ausgesprochen: Als absolute Siedetemperatur müssen wir den Punkt betrachten, bei welchem 1) die Cohäsion der Flüssigkeit a^2 gleich 0 ist, bei welchem 2) die latente Verdampfungswärme auch gleich 0 ist, und bei welchem sich 3) die Flüssigkeit in Dampf verwandelt, unabhängig von Druck und Volumen. Die absolute Siedetemperatur des Aethers liegt gegen 190°, des Chlorsiliciums gegen 230°, des Chloraethyls gegen 170°; für den Alkohol mufs sie sich gegen 250° befinden, für das Wasser gegen 580°.«

Die Temperatur, welche Andrews »*the critical point*« nennt und die er nur dadurch charakterisirt, dafs bei derselben sich keine Flüssigkeit mehr bilden kann (es scheint sogar dafs Andrews meint, dafs die Bildung von Flüssigkeit alsdann nur nicht wahrnehmbar ist), zeichnet sich also noch durch andere evidente Eigenschaften aus, wie vor schon 10 Jahren nachgewiesen ist, und diese Temperatur ist »absolute Siedetemperatur« genannt worden.

Doch besteht der Zweck meiner Mittheilung nicht in dem Nachweise, dafs Andrews offenbar diese Untersuchungen nicht gekannt hat. Derselbe hat eine so vollständige Reihe neuer interessanter Beobachtungen gegeben, indem er dabei von den Gasen ausging, und nicht, wie seine Vorgänger, von den Flüssigkeiten, dafs durch seine Untersuchungen diese Frage ein neues erhöhtes Interesse erlangt hat. Es scheint mir, dafs das Studium der absoluten Siedetemperaturen einige sehr charakteristische Beziehungen

ergeben wird, zwischen denselben und der Zusammensetzung der Körper. Wenn Kopp einige Vortheile dadurch erreicht, dafs er die Volume der Körper bei ihren Siedepunkten vergleicht, so wird die Vergleichung der Volume bei Temperaturen, bei denen die Cohäsion der Flüssigkeiten nahe gleich 0 ist, noch mehr Interesse bieten. Denn bei diesen Temperaturen ist den Flüssigkeiten ein bestimmtes Gränzvolum eigen, welches, so zu sagen, von der Cohäsion, von der Aufeinanderwirkung der Molecüle unabhängig ist, und nur durch die Atome beeinflufst wird.

Ferner will ich daran erinnern, dafs diese absoluten Temperaturen nicht nur durch den directen Versuch bestimmt werden können, sondern auch durch das Studium des Einflusses der Temperatur auf die Veränderung des Cohäsionscoëfficienten (d. h. der Höhe in Capillarröhrchen), sowie auch durch das Studium der latenten Verdampfungswärme. Man hat daher die Möglichkeit zu einer viel weiteren Erkenntnifs dieser Temperaturen, als durch den directen Versuch möglich ist; und zwar wird die Bestimmung der Veränderung der capillaren Höhen den bequemsten Weg hiefür bieten.

Die Uncondensirbarkeit gewisser Gase, wie des Sauerstoffs, des Stickstoffs, des Wasserstoffs, hängt vielleicht nur davon ab, dafs die Versuche dazu bei höheren Temperaturen als den absoluten Siedetemperaturen angestellt worden sind; durch immer tiefere Erkältung der zu comprimirenden Gase darf man hoffen die Verflüssigung derselben zu bewerkstelligen. Um jedoch einen angenäherten Begriff über die absoluten Temperaturen dieser Gase zu erhalten, könnte man sich, wie mir scheint, durch die Untersuchung ihnen analoger Körper leiten lassen. So wird man wahrscheinlich für die Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n+2} eine Gesetzmäfsigkeit finden zwischen der Veränderung der absoluten Siedetemperaturen und ihrer Zusammensetzung, indem man diese Temperaturen für die flüssigen Homologen C^6H^{14}, C^7H^{16}, entweder direct bestimmt, oder aus den Cohäsionscoëfficienten ableitet. Die auf solche Weise gefundene Gesetzmäfsigkeit könnte man anderseits controliren

durch Versuche, ähnlich denjenigen von Andrews, mit den gasförmigen Gliedern dieser Reihe: C^2H^6, C^3H^8, C^4H^{10}. Hieraus könnte man auf die absolute Siedetemperatur des Wasserstoffs schliefsen, welcher das niedrigste Glied dieser Reihe ist; denn indem man in der Formel C^nH^{2n+2} $n = 0$ setzt, erhält man H^2 d. h. Wasserstoff. Sehr interessant wäre es ähnliche Versuche für die Alkohole $C^nH^{2n+2}O$ anzustellen (die früheren Versuche sind zu unvollständig) und würden dieselben durch die Beobachtung über das Wasser controlirt werden, da H^2O das niedrigste Glied der Reihe $C^nH^{2n+2}O$ ist.

Endlich bezwecke ich mit meiner Mittheilung irrthümlichen Vorstellungen vorzubeugen, welche leicht aus verschiedenen Stellen der Abhandlung von Andrews abgeleitet werden können. Es liegt durchaus kein Grund vor anzunehmem, dafs es zwischen Flüssigkeit und Gas noch ein Mittleres gebe. Es genügt hierzu, einmal den Versuch von Cagniard de la Tour zu sehen, und denselben mit Aether anzustellen ist sehr leicht. Wenn man in mehreren Capillarröhrchen verschiedene Volume Aether einschmilzt und im Paraffinbade erhitzt, sieht man leicht, dafs bei gegen 190° die Verdampfung vor sich geht, unabhängig von dem Druck des entstehenden Dampfes. Man überzeugt sich leicht, dafs der flüssige und gasförmige Zustand, selbst bei derselben Dichtigkeit (wenn das Röhrchen bei der absoluten Siedetemperatur vollständig vom Aether angefüllt ist und derselbe in Dampf übergeht) sich deutlich von einander unterscheidet, nicht nur durch die Begränzung der Oberfläche, sondern auch durch verschiedene Brechbarkeit des Lichtes; und, was noch wichtiger ist, dadurch, dafs zwischen den Flüssigkeitstheilchen Cohäsion besteht, in Folge welcher sich die Flüssigkeit in Capillarröhrchen erhebt. Man kann den flüssigen Zustand im Gegensatz zum gasförmigen dadurch charakterisiren, dafs in demselben Cohäsion zwischen den Flüssigkeitstheilchen stattfindet. Sodann besitzen die Flüssigkeiten, selbst bei geringer Cohäsion, eine bedeutende Widerstandsfähigkeit gegen den Druck. Starker Druck

bewirkt nur geringe Veränderung des Volumens der Flüssigkeit; bei unendlich grofsem Drucke mufs man immerhin annehmen, dafs die Flüssigkeit ein bestimmtes Volum einnehmen werde, welches natürlich von der Temperatur und der Natur der Flüssigkeit abhängt. Für die Gase stellt man sich gewöhnlich vor, dafs ihre Volume bei wachsendem Druck sich unbegränzt comprimiren, falls sich das Gas nicht verflüssigt. Man hat daher zwei Fälle, entweder condensiren sich die Gase zu einer Flüssigkeit, oder sie comprimiren sich unbegränzt. Die Versuche Andrews zeigen aber das Gegentheil: auch wenn sich die Gase nicht verflüssigen, so comprimiren sie sich dennoch zu einem bestimmten Gränzvolum. Um sich dieses zu erklären, mufs man sich erinnern, dafs die Veränderung des Gasvolums mit dem Druck, nach den Untersuchungen von Regnault, zweierlei Art ist; die einen, wie die Kohlensäure, der Stickstoff, comprimiren sich stärker, als dem Gesetze von Mariotte entspricht, die anderen dagegen, unter denen bis jetzt nur der Wasserstoff bekannt ist, schwächer. Schon Regnault (*Relations I*, 404) hat die Ansicht ausgesprochen, dafs ein jedes Gas bei einer bestimmten Temperatur dem Gesetz von Mariotte folgen werde und dafs es sich bei minderen Temperaturen ähnlich dem Stickstoff, bei höheren dagegen ähnlich dem Wasserstoff verhalten werde [1]). Es scheint mir sehr wahrscheinlich, dafs alle Gase, welche höher als der absolute Siedepunkt erhitzt sind, unter hohem Drucke sich ähnlich dem Wasserstoff verhalten werden. Wenn dieses richtig ist, so werden die Gase unter diesen Bedingungen sich nicht unbegränzt comprimiren lassen, sondern ihr Volum wird sich einer bestimmten Gränze nähern, welche nicht zu überschreiten ist. Man kann annehmen, dafs diese Gränze, bei unendlichem Drucke, nahe seyn

1) Diese Gränztemperatur bei geringem Drucke fällt jedoch nicht mit der absoluten Siedetemperatur zusammen, weil bei 100° (und geringem Drucke) sich die Kohlensäure noch ähnlich dem Stickstoff ausdehnt, bei hohem Druck dagegen nicht, wie aus den Versuchen von Andrews ersichtlich.

wird der Compressionsgränze der Flüssigkeiten. Auch zu dieser Annahme führen die Versuche von Andrews über die Compression der Kohlensäure bei Temperaturen über 31° unter starkem Drucke; die Gasvolume sind alsdann nahe den Flüssigkeitsvolumen. Dieses bedeutet aber nicht dafs zwischen den Aggregatzuständen kein Unterschied wäre. Aehnliches sehen wir an den Gasen selbst, ohne Veränderung des Zustandes. Eine gegebene Menge Gas oder Dampf kann dasselbe Volum, und folglich auch dieselbe Dichtigkeit haben, und dennoch verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften besitzen, falls es in einem Falle sich unter den Druck H und der Temperatur T, im anderen Falle unter h und t befindet.

Man kann also zwei Gränzen der Comprimirbarkeit der Gase annehmen; bei niedrigen Temperaturen comprimiren sie sich zu einer Flüssigkeit, bei hohen Temperaturen dagegen zu einem Gränzvolum.

St. Petersburg, November 1870.

XVIII. *Ueber ein in seiner Mutterlauge unsichtbares Salz; von Hrn. Charles Tomlinson.*

(Philosoph. Mag. 1870, Nov. S. 328.)

Vor vielen Jahren erfand Sir David Brwester eine einfache und genaue Methode zur Bestimmung des Brechungsvermögens solider Bruchstücke, ohne sie zu schleifen und zu poliren. Zu dem Ende wurde ein solches Bruchstück so unregelmäfsig, dafs nichts hindurch zu sehen war, in eine Flüssigkeit von gleichem Brechungsvermögen gethan; da dann die Strahlen beim Uebergang aus der Flüssigkeit in das Bruchstück und von diesem in jene keine Brechung erlitten, so waren Gegenstände durch das Bruchstück hin ganz deutlich zu sehen. So wurde ein Stück Kronglas von

so unregelmäfsiger Gestalt, dafs es fast opak erschien, beinahe unsichtbar, wenn es in Canadabalsam gelegt wurde, und liefs dahinter gehaltene Druckschrift deutlich lesen. Mischt man Flüssigkeiten von verschiedenem Brechungsvermögen miteinander, so ist es leicht ein Gemisch zu erhalten, welches gleiches Brechungsvermögen mit dem Bruchstück hat, das man zu untersuchen wünscht. Eine Mischung von Cassiaöl und Olivenöl in verschiedenen Verhältnissen kann gebraucht werden, um die Brechungsvermögen aller starren Körper von 5,077 (dem des Cassiaöls) bis zu 3,113 (dem des Olivenöls) zu untersuchen.

Es ist mir nicht bekannt, ob Personen, die sich mit dem Verkauf oder dem Schleifen von Edelsteinen beschäftigen, je von dieser werthvollen Idee Gebrauch gemacht haben. Wenn ein roher Topas oder ein anderer roher Edelstein in Canadabalsam, Sassafrasöl oder einer anderen Flüssigkeit von nahe gleichem Brechungsvermögen gelegt, und darin so herumgedreht wird, dafs das Licht fast in jeder Richtung hindurchgehen kann, so sind die kleinsten Risse und Sprünge zu entdecken. Selbst wenn das Brechungsvermögen des Steines das der Flüssigkeit übertrifft, wie es beim Diamant, Jaspis, Spinell, Rubin und einigen anderen Edelsteinen der Fall ist, kommen doch bei Eintauchung in Cassiaöl oder Antimonchlorid Sprünge und andere Unvollkommenheiten zum Vorschein, die man zuvor nicht sah oder vermuthete. Selbst bei Untersuchung in Wasser sind Sprünge sichtbarer als in Luft. Durch diese Methode können auch Edelsteine von Pasten unterschieden werden.

Ich entsinne mich nicht, dafs Chemiker einen Fall angegeben hätten, wo ein Salz dasselbe Brechungsvermögen wie die Flüssigkeit, in der es gebildet worden, besäfse und folglich unsichtbar in derselben wäre. Ein solcher Fall begegnete mir im letzten Winter, als ich die Wirkung niedriger Temperaturen auf übersättigte Lösungen, hauptsächlich von Doppelsalzen untersuchte. Sulphate von Zink und Natron wurden in atomistischen Verhältnissen mit einander gemischt und in einer kleinen Menge Wasser gelöst, die eben hinreichte, das Niederfallen des wasserfreien Salzes beim Sieden zu verhindern. Die siedende Lösung wurde in saubere Proberöhren filtrirt, die man hernach zur Abhaltung von Staubtheilchen durch Baumwollenpfropfen verschlofs. Nach dem Erkalten wurden die Röhren in eine Frostmischung von 10° F., und darauf in eine von 0° F. gestellt,

anscheinend ohne irgend einen Effect. Nun wurden die Röhren, verstopft durch die Baumwolle, bei Seite gestellt und eine Woche lang stehen gelassen. Bei nunmehriger Untersuchung wurden die Baumwollenpfropfen entfernt, allein es zeigte sich keine Krystallisation; als indefs eine der Röhren mit dem Daumen verschlossen und umgekehrt wurde, ward eine grofse Krystallmasse sichtbar, indem sie aus der Mutterlauge, jetzt nur eine gesättigte Lösung, hervorragte. In einige der Höhlungen der Krystalle war Luft eingedrungen, und als man nun die Röhren wieder aufrecht stellte, die Mutterlauge also wieder die Krystalle umhüllte, traten die mit Luft gefüllten Höhlungen in vollster Deutlichkeit auf, während die Krystalle selbst wiederum unsichtbar waren. Dieser Versuch überzeugte mich wieder von dem grofsen Werth des Brewster'schen Verfahren; ich kann einem intelligenten Steinschleifer kein besseres Mittel als dieses empfehlen, um in Edelsteinen, bevor er ihren Werth abschätzt oder sie zu schneiden und poliren beginnt, etwaige Sprünge und Höhlungen zu entdecken.

Bei Wiederholung des Versuchs mit dem Doppelsalz fand ich, dafs die Lösung bei etwa 0° F. erstarrte, aber so durchsichtig, dafs kein zufälliger Beobachter sie für starr halten würde. Eine der Röhren, die zu mehr als zwei Dritteln gefüllt war, zeigte an der Oberfläche ein Paar vereinzelte Nadeln, zum Beweise, dafs eine Krystallisation begonnen hatte. Als ein Platinspatel hineingesteckt war, erwies die Flüssigkeit sich breiig, so dafs die Röhre umgekehrt werden konnte, ohne dafs etwas ausfloss. Beim Stehenlassen der breiigen Masse wurde das Salz krystallinisch und die Mutterlauge von gleichem Brechungsvermögen sonderte sich ab.

Diefs schwefelsaure Zinkoxyd-Natron, erhalten durch Abdampfen der Lösung in einer offenen Schale, enthält nur vier Aequivalente Wasser. In einer verschlossenen Röhre einige Wochen stehen gelassen, nimmt es einen anderen Wässerungszustand an, und sowie diefs geschieht, erlangt es einen anderen Brechungsindex, verglichen mit dem der Mutterlauge, und wird sichtbar.

Namenregister

zum

Jahrgang 1870.

(Die Bände 139, 140, 141 sind durch IX, X, XI, bezeichnet.)

B

Baille, Mondswärme IX, 192.

Baumhauer, E. H. v., Ueber d. specif. Gewichte d. Alkohols u. d. Gemische v. Alkohol u. Wasser X, 349.

Baumhauer, H., Ueb. Aetzfiguren und Asterismus am Doppelspath IX, 349. — Ueber Aetzfiguren u. d. Erscheinungen d. Asterismus an Krystallen X, 271.

Bettendorff, A. u. Rath, G. v., Ueber d. Verbindungen d. Selens mit d. Schwefel IX, 329. — Siehe Rathke.

Bezold, W. v., Untersuch. über elektr. Staubfiguren X, 145. — Untersuch. über d. elektr. Entladung X, 541. — Ueber d. elektromotor. Kraft d. galvan. Lichtbogens X, 552. — Einige analoge Sätze d. Photometrie und Anziehungslehre XI, 91. — S. Clausius.

Bodynski, J., Ueber d. Schmelzung bleierner Geschosse durch Aufschlagen auf e. Eisenplatte XI, 594. — Siehe Hagenbach.

Boettger, R., Leichte Anfertig. v. Flüssigk. z. Erzeug. Plateau'scher Gleichgewichtsfiguren ohne Schwere X, 660.

Bois-Reymond, P. du, Ueb. d. Antheil d. Capillarität an d. Erscheinungen d. Ausbreit. d. Flüssigkeiten IX, 262.

Boltzmann, L., Ueber d. von bewegt. Gasmassen geleistete Arbeit X, 254. — Erwiderung an Hrn. Most X, 635. — Noch Einiges über Kohlrausch's Versuch z. Bestimm. d. Verhältnisses d. Wärmecapacitäten XI, 473. — Ueb. d. Ableitung d. Grundgleichungen d. Capillarität aus d. Princip d. virtuellen Geschwindigkeiten XI, 582. — Siehe Kurz.

Boltzmann u. Töpler, siehe Töpler.

Budde, E., Ueber d. Disgregation und d. wahren Wärme-Inhalt d. Körper XI, 426.

Bunsen, R., Calorimetr. Untersuchungen XI, 1.

C.

Cappel, E., Ueber d. Einfluss d. Temperatur auf d. Empfindlichk. d. Spectral-Reactionen IX, 628.

Christiansen, Ch., Zwei opt. Beobachtungsmethoden XI, 470. — Ueber d. Brechungsverhältnisse e. weingeist. Lösung des Fuchssins XI, 479.

Clausius, R., Bemerkk. zu zwei Aufsätzen von W. v. Bezold u. E. Edlund IX, 276. — Ueber einen auf d. Wärme anwendbaren Satz XI, 124.

D.

Des Cloizeaux, Ueber d. opt. Eigenschaften d. Benzils u. einiger Körper aus d. Kampherfamilie, im krystall. u. im aufgelöst. Zustande XI, 300.

Dufour, L., Verfahren, d. Beschaffenheit d. Flammen nachzuweisen X, 331.

E.

Edlund, E., Ueber d. Gang elektrischer Inductions- und Disjunctionsströme durch Gase von verschiedener Dichtigkeit usw. IX. 353. — Ueber d. elektromotorisch. Kräfte beim Contact verschiedener Metalle X, 435. — S. Clausius.

Emsmann, Complicirte Pendelschwingungen IX, 512. — Eine pseudosk. u. optometr. Figur XI, 476.

F.

Feddersen, W., Ueb. Knochenhauer's Vergleichung d. Theorie mit d. Erfahr. für d. oscillatorisch elektr. Entladung in einem verzweigt. Schliefsbogen IX, 689. — Siehe Knochenhauer.

Fischer, J. G., Merkwürdiger Blitzschlag, X, 654.

Flight, W., Chem. Zusammensetz. e. baktrischen Münze IX, 507.

Freese, C., Ueber chroms. Salze X, 76 u. 242.

Frenzel, A., Neuer Fundort des Meneghinits XI, 443.

Frölich, O., Zur Theorie d. Erdtemperatur X. 647.

G.

Glan, P., Ueber d. Absorption d. Lichts XI, 58.

Greifs, C. B., Ueber d. Wärmeleitung in organ. Körpern IX, 174.

Groth, P., Ueb. Beziehungen zw. Krystallform u. chem. Zusammensetz. bei einigen organ. Verbind. XI, 31.

H.

Hagenbach, E., Ueb. d. Schmelzung bleierner Geschosse durch Aufschlagen auf e. Eisenplatte X, 486. — Untersuch. über d. opt. Eigenschaften des Blattgrüns XI, 245. — Siehe Bodynski.

Heller, A., Ueb. eine Intensitätsmess. d. Schalls XI, 566.

Herwig, H., Nachtrag zu d. Untersuch. üb. d. Verhalt. d. Dämpfe gegen d. Mariotte'sche u. Gay-Lussac'sche Gesetz XI, 83.

Hoppe, R., Berechn. d. Vibrationen e. Saite mit Rücksicht auf d. Biegungswiderstand X, 263.

K.

Karrafs, Th., Bildungsgesetz der Kundt'schen Staubfigur X, 160.

Ketteler, E., Ueber d. Einfluſs ponderabler Moleküle auf d. Dispersion d. Lichts u. über d. Bedeut. d. Constanten d. Dispersionsformeln X, 1 u. 177. — Analytisch-synthetischer Mischfarben-Apparat XI, 604.

Knoblauch, H., Ueb. d. Durchgang d. strahlend. Wärme durch Steinsalz u. Sylvin IX, 150. — Histor. Bemerk. zu e. Veröffentlichung des Hrn. Magnus üb. d. Reflexion d. Wärme IX, 282. — Siehe Magnus.

Knochenhauer, K. W., Notiz betreffend d. Aufsatz d. Dr. Feddersen XI, 596.

Kobell, F. v., Ueb. Krystallwasser XI, 446.

Kohlrausch, F., Ueber einige

hydro-u thermo-elektromot Kräfte zurückgeführt auf Siemens'sches Widerstandsmaafs und Weber'sches Strommaafs XI, 456.
Kohlrausch, F. u. Loomis, F. L., Ueber die Elasticität des Eisens, Kupfers u. Messings, insbesondere ihre Abhängigk. von d. Temp. XI, 481.
Krebs, G., Ueber d. ungehinderte Drehung d. bewegl. Leiter u. d. Solenoïds am Ampère'schen Gestell IX, 614.
Kuhn, M., s. Reitlinger.
Kundt, A., Ueber die Erregung stehender Schwingungen u. Klangfiguren in elast. u. tropfbar. Flüssigkeiten durch feste tönende Platten X, 297. — Ueber d. gemeinschaftl. Sieden zweier nicht mischbaren Flüssigkeiten X, 489. — Ueber d. Absorptionsspectrum d. flüssigen Untersalpetersäure XI, 157.
Kurz, A., Ueber d. Minimum d. prism. Ablenk. X, 658. — Ueber d. von bewegten Gasmassen geleistete Arbeit XI, 159. — Ueber d. Helligkeit d. von e. Turmalinplatte durchgelassenen Lichtes XI, 312.

L.

Lamy, A., Ein neues Pyrometer XI, 304. — Eine neue Art von Thermometern XI, 308.
Lang, V, v., Ueber d. Enstatit im Meteoreisen von Breitenbach IX, 315. — Ueber d. Krystallform d. Hypersthens IX, 319. — Ueber d. Lichtgeschwindigkeit im Quarz X, 460.
Lasaulx, A. v., Ueber d. durch Basaltcontacte veränderten Braunkohlen vom Meifsner XI, 141.
Leclanché, über seine Braunstein-Elemente X, 308.
Lippich, F., Ueber d. Breite d. Spectrallinien IX, 465.
Listing, J. B., Ueb. e. neue Art stereosk. Wahrnehmung XI, 225.
Lommel, Das Leuchten d. Wasserhämmer XI, 460.
Loomis, s. Kohlrausch.
Lorenz, L., Zur Moleculartheorie u. Elektricitätslehre X, 644.
Ludwig, E., Zur Analyse d. Silicate XI, 149.
Lüdtge, R., Ueber d. Spannung flüssiger Lamellen IX, 620. — Siehe Mensbrugghe, van der.

M.

Magnus, G., Ueb. Emission, Absorption u. Reflexion der bei niederer Temperatur ausgestrahlten Wärme-Arten IX, 431 u. 582. — Ueber d. Veränderung d. Wärmestrahlung durch Rauheit d. Oberfläche X, 337. — Sein Tod IX, 676. — Siehe Knoblauch.
Marié-Davy, Ueb. Mondswärme IX, 192.
Matthiefsen, L., Ueb. d. Transversalschwingung. tönender tropfbarer u. elastischer Flüssigkeiten XI, 375.
Melde, F., Ueber Klangfiguren durch Luftvibrationen gebildet IX, 485. — Berichtigung, das Universalkaleidophon betreffend XI, 320.
Mendelejeff, D., Bemerkk. zu d. Untersuch. von Andrews über d. Compression d. Kohlensäure XI, 618. — Siehe Baumhauer, E. H. v.
Mensbrugghe, G. van der, Ueb. d oberflächl. Zähigkeit d. Lamellen aus Saponinlösung XI, 287. — Ueber einen durch Lüdtge angegebenen molekular-statischen Satz XI, 608.
Montanari, G., Entdecker der Mondswärme IX, 192.
Mos, G., Ein verbesserter Lichtregulator IX, 495.
Most, R, Ueb. d. Minimal-Ablenk. d. Lichtstrahls bei symmetrisch aufgestellten Prismen IX, 505 u. XI, 601. — Ueber d. durch Muskelcontractionen geleistete Beugungsarbeit IX, 672.

Müller, J., Physikal. Notizen IX, 504. — Leclanché's Braunstein-Elemente X, 308.
Müller, J. J., Zur Theorie d. Farben IX, 411 u. 593. — Ueb. elastische Schwingungen X, 305.
Müller, J. W., Fortgesetzte Untersuch. üb. Flüssigkeitsketten X, 114 u 380.
Müller, W., Ueb. d. Beziehungen zwischen den Raumveränderungen bei Bildung starrer Verbindungen u. d. chem. Verwandtschaft d. Bestandtheile IX, 287. — Ueb. d. Leuchten d. Phosphors XI, 95.
Mulder, E, Geschwindigkeit der Molecularbewegung u. d. Schalls in Gasen X, 288.

N.

Naudin, Ch., Ungewöhnl. Schneefall IX, 510.
Nordenskjöld, A. E., Platin in Lappland X, 336. — Der Meteorsteinfall bei Hessle in Schweden am 1. Jan, 1869 XI, 205.

O.

Overzier, L., Ueber d. Schwimmen d. festen Eisens auf flüssigen, nebst Bemerkk. üb. d. Trèves'schen Versuch IX, 651.

P.

Pape, C, Ueber d. Circularpolarisation bei einigen sechsgliedr. unterschwefels. Salzen IX, 224.
Parnell, J., Eine neue fluorescirende Substanz IX, 350.
Pfaundler, L. und Plater, H., Ueb. d. Wärmecapacität d. Wassers in der Nähe seines Dichtigkeitsmaximums X, 574 u. XI, 537.
Plateau, J., Experimentelle und theoret. Untersuch. üb. d. Gleichgewichtsfiguren e. flüssig. Masse ohne Schwere (Achte Reihe) XI, 44.
Plater, s. Pfaundler.
Poggendorff, J. C., Ueb. e. Vereinfachung in d. Construct. u. dem Gebrauch d. Holtz'schen Influenzmaschine erster Art IX, 158. — Ueber elektr. Spitzenwirkung IX, 341. — Zur Frage, wie nichtleitende Substanzen influencirt werden IX, 458. — Ueber das Holtz'sche Rotationsphänomen IX, 513. — Ueber einige merkwürdige Eigenschaften d. diametralen Conductors d. Elektromaschine u. eine darauf gegründete Doppelmaschine dieser Art XI, 161.

Q.

Quincke, G., Ueb Capillaritäts-Erscheinungen an d gemeinschaftl. Oberfläche von Flüssigkk. IX, 1. [I. Flache Tropfen oder Blasen in verschiedenen Flüssigkk. S. 1. — II. Flache Tropfen oder Blasen mit heterogenen Flüssigkeiten überzogen S. 28. — III. Capillare Steighöhen in untergetauchten Röhren S. 39. — IV. Ueber d. Ausbreitung d. Flüssigkeiten auf andere Flüssigkeiten S. 58. — Resultate S. 86.]

R.

Rammelsberg, C., Ueb. d. Feldspath vom Närödal IX, 178. — Ueber d. Zusammensetz. d. Turmalins IX, 379 u. 547. — Ueber d. Vorkommen d. Augitsubstanz in Meteoriten X, 311. — Ueb. d. Zusammensetzung der Meteoriten von Shalka u. Hainholz XI, 275.

— Ueber d. Beziehungen d. Meteoriten zu d. irdischen Gesteinen XI, 503 — Ueber d. Olivinfels vom Dreiser Weiher XI, 512
Rath, G. vom — Siehe Bettendorff u. Rathke.
Rathke, B., Bemerkk. zum Aufsatz von Bettendorff und v. Rath über d. Verbindd. d. Schwefels mit dem Selen XI, 590.
Reitlinger, E. und Kuhn, M., Ueber Spectra negativer Elektroden u. lange gebrauchter Geifsler'scher Röhren XI, 131.
Reusch, E., Beobb. an d. Flamme eines Argand'schen Gasbrenners, dessen Zugglas beseitigt ist IX, 493. — Ein kleiner Versuch mit Schrot XI, 615.
Riecke, E., Experiment. Prüfung d. Neumann'schen Gesetzes über d. Magnetism. d. Revolutions-Ellipsoïde XI, 453.
Riefs, P., die schwachen Funken betreffend IX, 508. — Elektrophormaschine zum Laden von Batterien X, 168. — Vergleich. d. Elektrophors mit der Elektrisirmaschine u. d. Elektrophormaschine X, 276. — Ueber d. Theorie d. neuesten Elektrophormaschine u. d. überzähligen Conductoren X, 560.
Röntgen, W. C., Ueber d. Bestimmung d. specif. Wärme von Gasen bei constant. Volume XI, 552.
Rose, G., Ueber d. Darstell. krystallisirter Kieselsäure auf trockenem Wege IX, 301.
Rosse, Lord, Beobb. d. Mondswärme IX, 192.
Rossetti, F., Ueber d. Maximum d. Dichte u. den Gefrierpunkt d. Mischungen v. Alkohol u. Wasser X, 329.
Rüdorff, F., Ueber d. Bestimm. d. Wassers im Eisessig X, 415. — Ueb. d. Bestimm. d. Schmelz- u. Erstarrungstemperatur d. Fette u. anderer Verbindd. X, 420.
Rühlmann, R., Ueber d. Höhenmessen mit dem Barometer IX, 169.

S.

Sarrasin, Von d. Phosphorescenz verdünnter Gase nach dem Durchgang einer elektr. Entladung X, 425.
Schafarik, A., Auffind. von Diamanten in Böhmen IX, 188 und X, 336. — Siehe Zepharovich.
Schellbach, K. H., Akustische Abstofsung u. Anziehung IX, 670; X, 325 u. 495.
Schneebeli, H., Ueber d. Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation X, 598.
Schneider, R., Neue Schwefelsalze; vierte Abhandl. IX, 661; fünfte Abhandl, XI, 519.
Schultz-Sellack, C., Diathermansie einer Reihe von Stoffen für Wärme geringer Brechbarkeit IX, 182. — Ueber d. Modificationen d. Schwefelsäure-Anhydrids IX, 480. — Bemerk. üb. d. Farbe d. Jods X, 334. — Ueber d. galvan. Wärmewirk. an d. Gränzfläche von Elektrolyten XI, 467.
Seebeck, A., Ueber d. Fortpflanzungsgeschwindigk. d. Schalls in Röhren IX, 104.
Sirks, J. L., Ueber d. Compensation eines opt. Gangunterschiedes X, 621 u. XI, 393.
Sondhaufs, C., Ueber d. Tönen erhitzter Röhren u. d. Schwingungen d. Luft in Pfeifen von verschiedener Gestalt X, 53 u. 219.
Soret, J. L., Bemerkk. über die Abhandl. von O. Wolffenstein, die Dichtigkeit d. Ozons betreffend XI, 294.
Stahl, J., Ueber einige Punkte d. Theorie d. Capillar-Erscheinungen IX, 239.

T.

Thalén, R., Resultate e. Arbeit über d. Absorptionsspectrum d. Joddampfs IX, 503.

Thomsen, J., Thermo-chemische Untersuchungen: IV. Ueb. d. Säuren d. Bor, Silicium, Titan, Zinn u. Platin, und d. entsprechenden Fluor- u. Chlorverbindd. IX, 193. — V. Ueber d. Säuren d. Stickstoff, Phosphor u. Arsen X, 88. — VI. Ueber d. Ameisen-, Essig-, Oxal-, Bernstein-, Wein- u. Citronensäure X, 497. — VII. Ueb. d. Chrom-, Kohlen- u. Schwefelwasserstoffsäure X, 513. — VIII. Zusammenstell. d. Resultate bezüglich d. Neutralisation u. Basicität d. Säuren X, 530.

Töpler u. Boltzmann, Ueb. e. neue opt. Methode, die Schwingung. tönender Luftsäulen zu analysiren XI, 321.

Tomlinson, Ch., Ueber ein in seiner Mutterlauge unsichtbares Salz XI, 626.

Trèves, Siehe Overzier.

Tschermak, G., Der Meteorit von Lodran X, 321.

V.

Vierordt, K., Die Messung der Lichtabsorption durchsichtiger Medien mittelst des Spectralapparats X, 172.

Villari, E., Akust. Studien über d. Flammen X, 588.

Vogel, H., Studien üb. d. Eigenschaften d. Bilder photograph. Linsen X, 451.

W.

Waltenhofen, A. v., Ueber die Anziehung, welche eine Magnetisirungsspirale auf e. bewegt. Eisenkern ausübt XI, 407.

Warburg, E., Ueber d. Dämpfung d. Töne fester Körper durch innere Widerstände IX, 89. — Ueb. d. Einfluſs tönender Schwingg. auf d. Magnetism. d. Eisens IX. 499. — Ueber d. Ausfluſs d. Quecksilbers aus gläsernen Capillarröhren X, 367.

Weber, R., Beobb. über d. amorphen Schwefel XI, 432.

Weinhold, A., Bemerk. über Inductionsfunken X, 176.

Wernicke, W., Ueber d. Brechungsindices u. d. Dispersion undurchsichtiger Körper IX, 132. — Ueber d. durch Elektrolyse darstellbaren Superoxyde XI, 109.

Witte, Ueb. d. Verhältn. d. specif. Wärme d. Luft bei constant. Volum zu d. unter constant. Druck X, 657 u. XI, 317. — Versuch eines Gesetzes üb. d. Meeresströmungen XI, 317.

Wolffenstein, O., Beitrag zur Ozonfrage IX, 320. — S. Soret.

Wüllner, A., Ueber d. specif. Wärme von Salzlösungen u. Flüssigkeitsgemischen X, 479.

Z.

Zepharovich, V. L. v., Bemerkk. üb. d. Diamant aus Böhmen X, 652.

Zirkel, F., Ueber d. mikroskop. Tridymit X, 492.

Zöllner, F., Ueb. d. Temperatur u. physik. Beschaffenheit d. Sonne XI, 353. — Ueber d. Spectrum des Nordlichts XI, 574.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Fig. 4

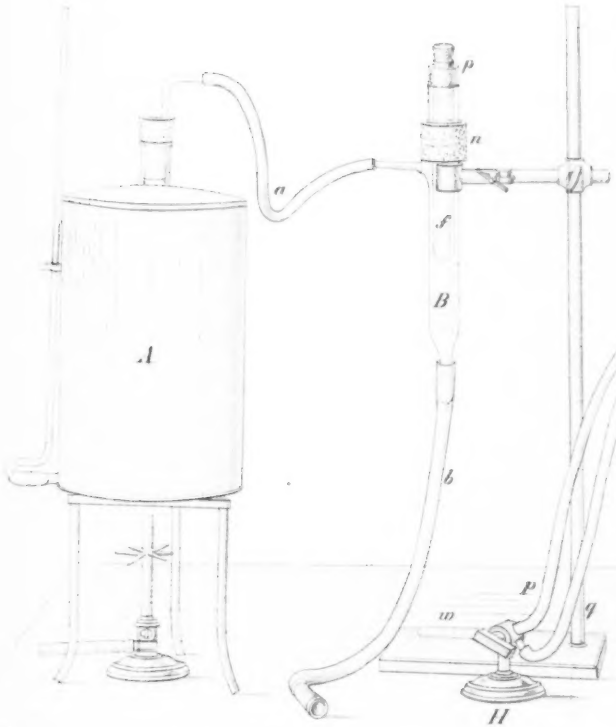
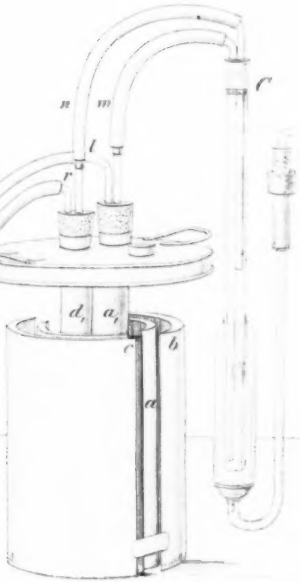


Fig. 3.



A. Schütz' Verl. Buch. Berlin.

Fig. 2.

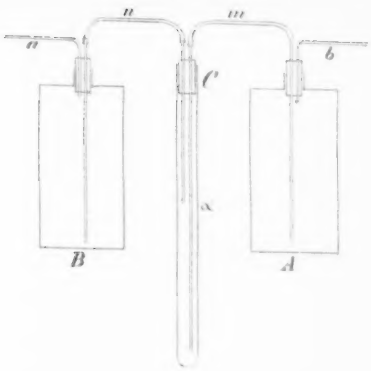


Fig. 3.

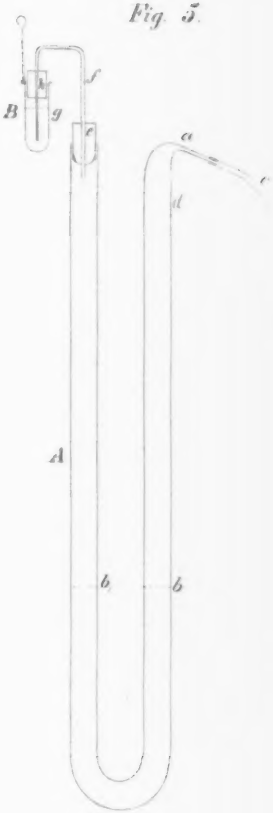
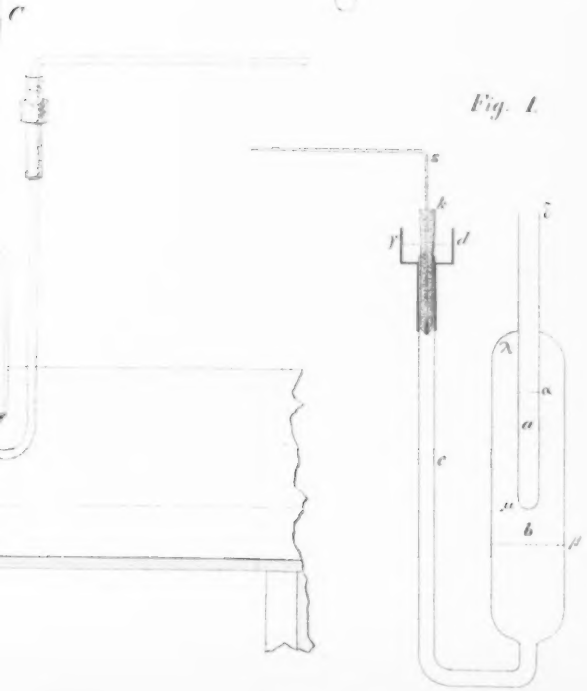


Fig. 1.



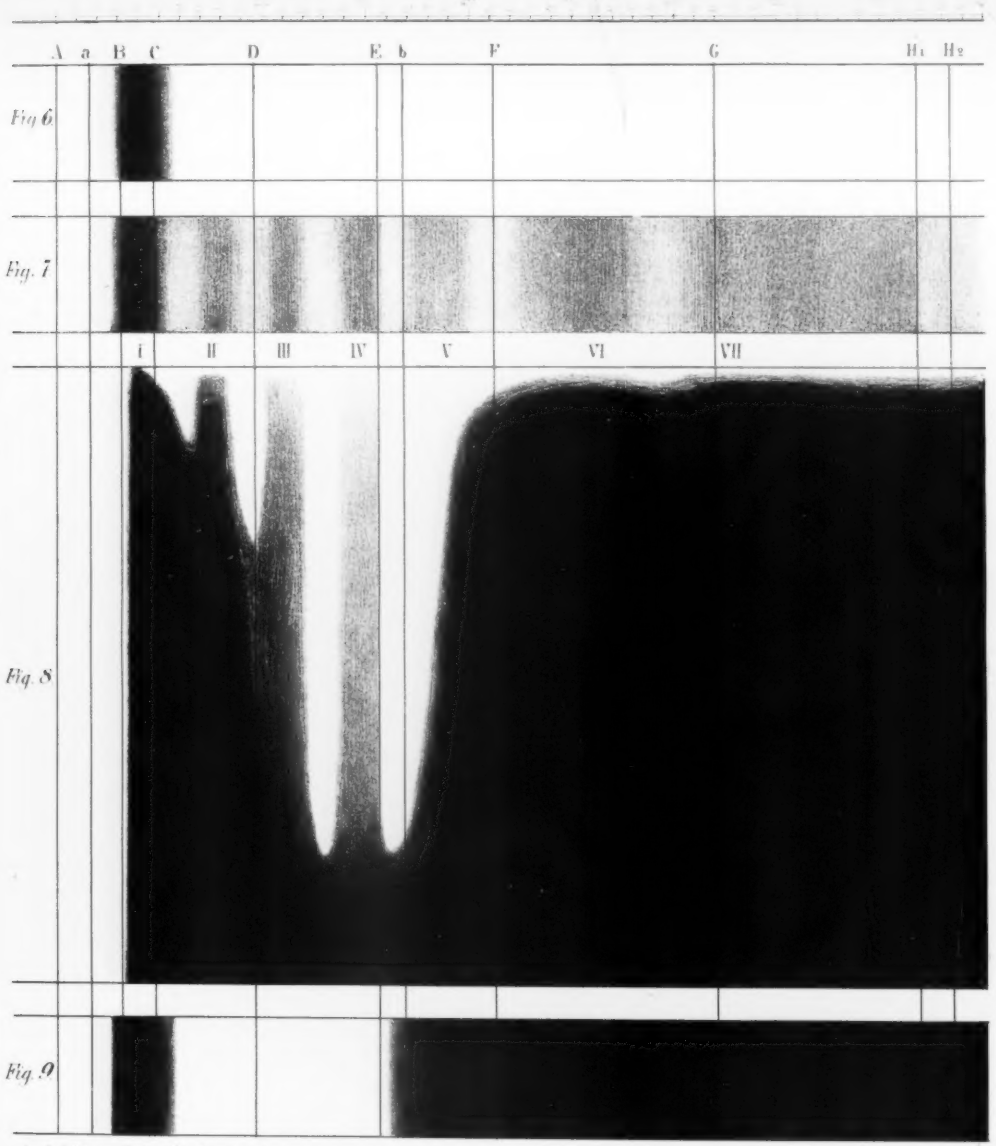


Fig. 3



Fig

S

Fig. 2

Fig. 4

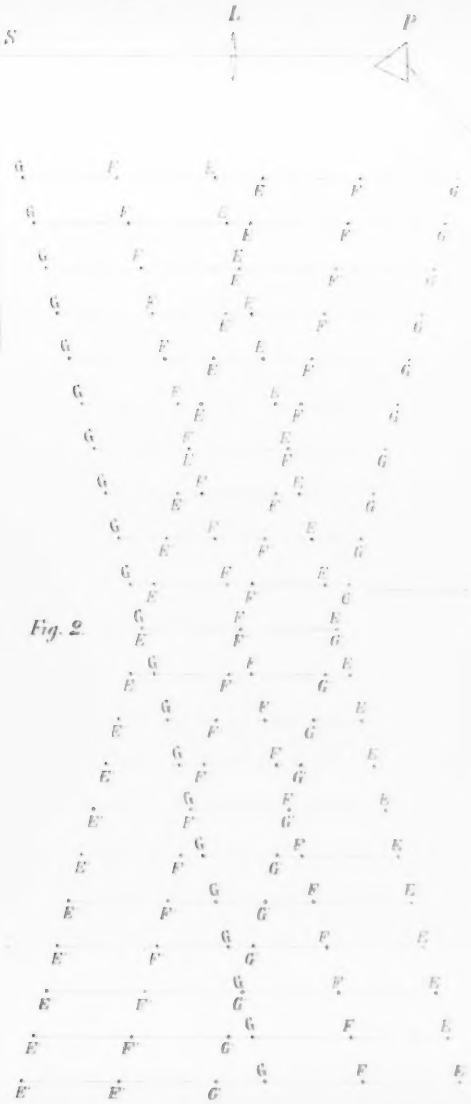


Fig. 2.

Fig. 1

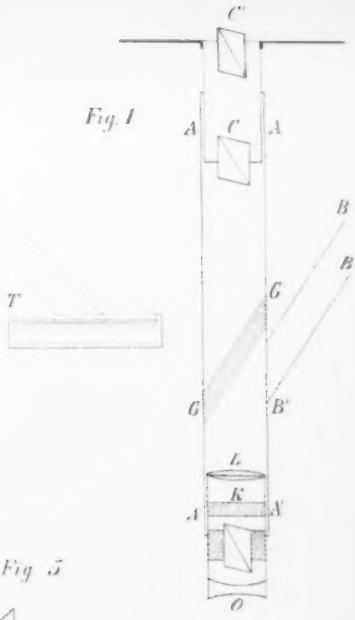


Fig. 3

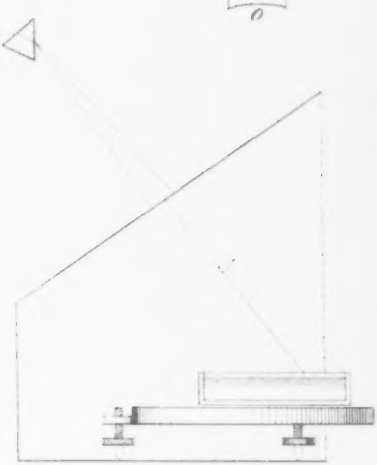
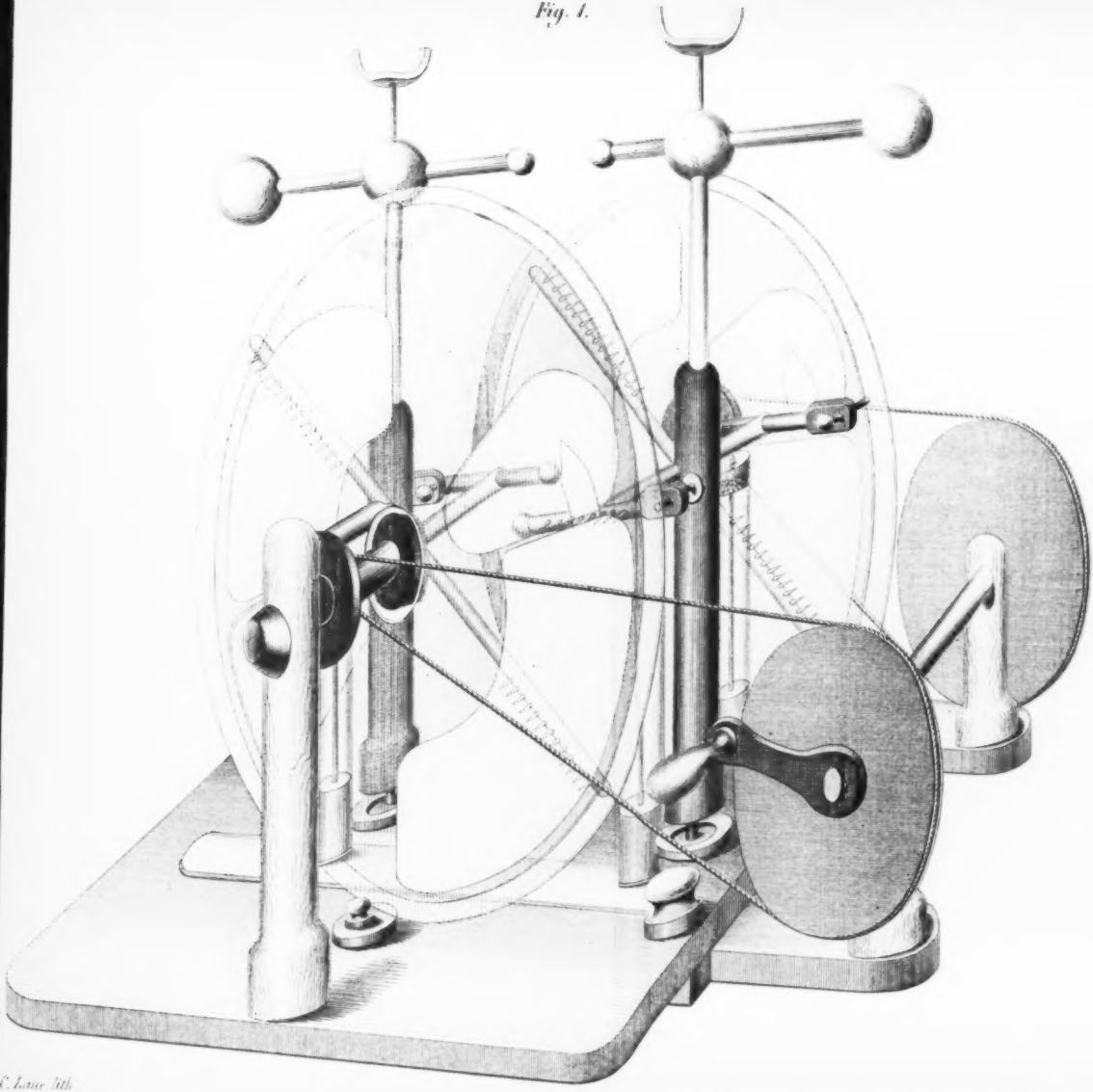


Fig. 1.



C. Lane lith.

Fig. 2.



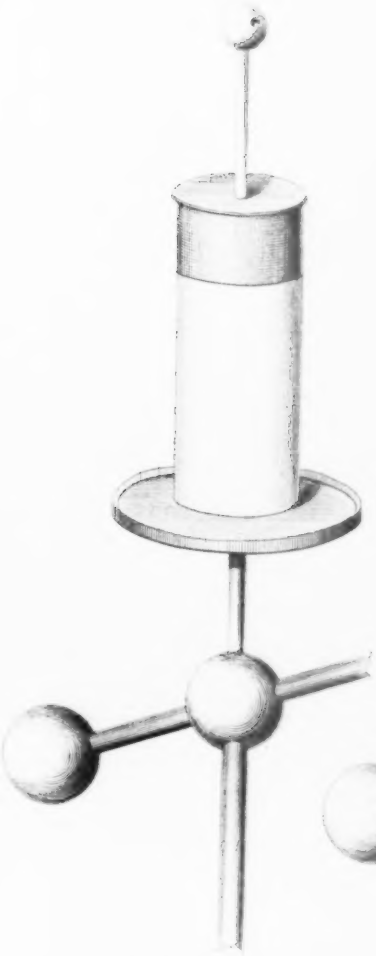


Fig. 3.



Fig. 1.

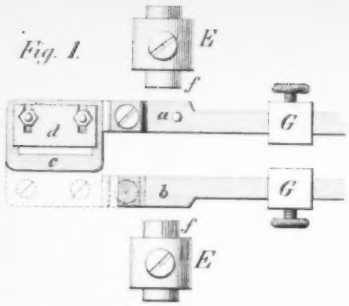


Fig. 2.

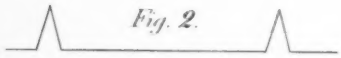


Fig. 4.

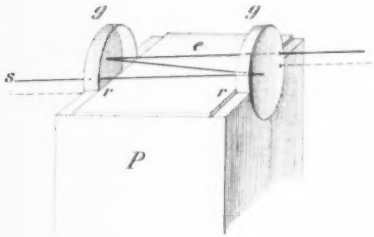
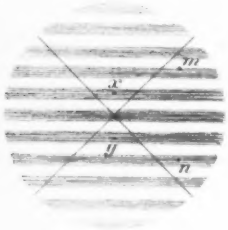


Fig. 5.



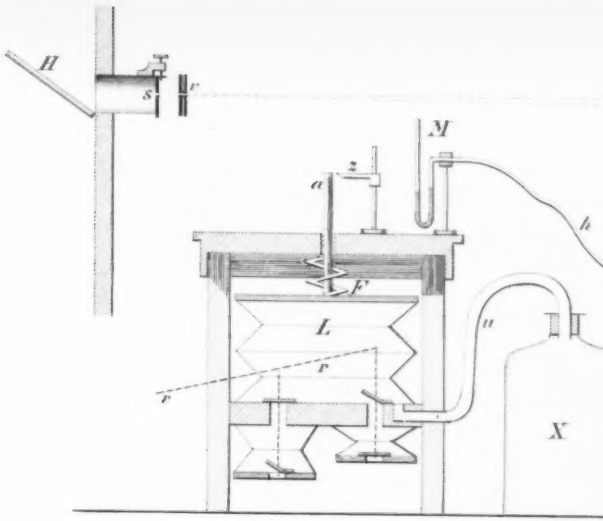


Fig. 6.

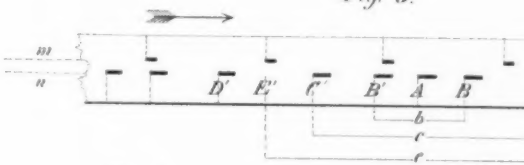
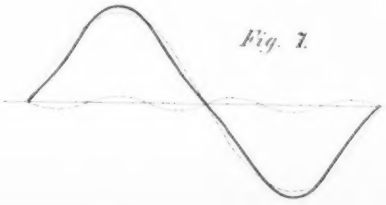


Fig. 8.



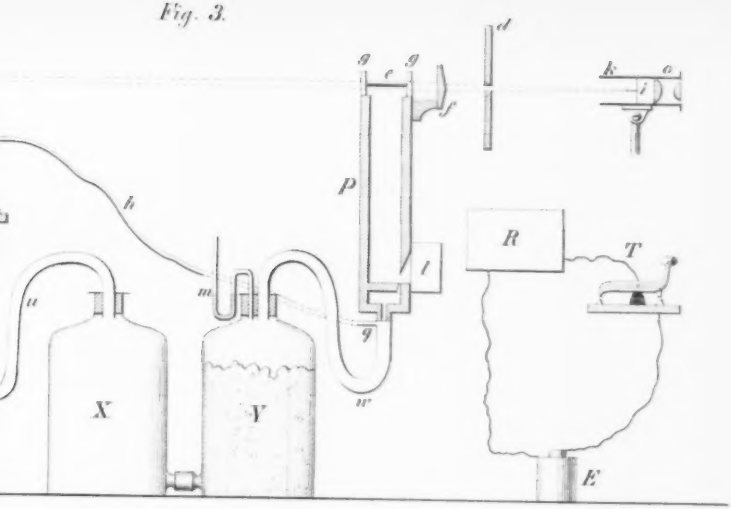
Fig. 7.





ct. Lehmitz Lith. Inst. Berlin

Fig. 3.



. 6.

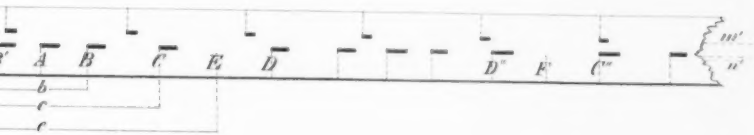


Fig. 9.

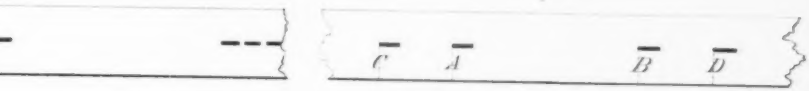


Fig. 10.

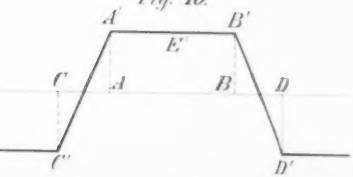
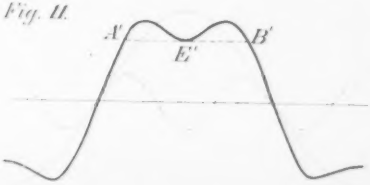
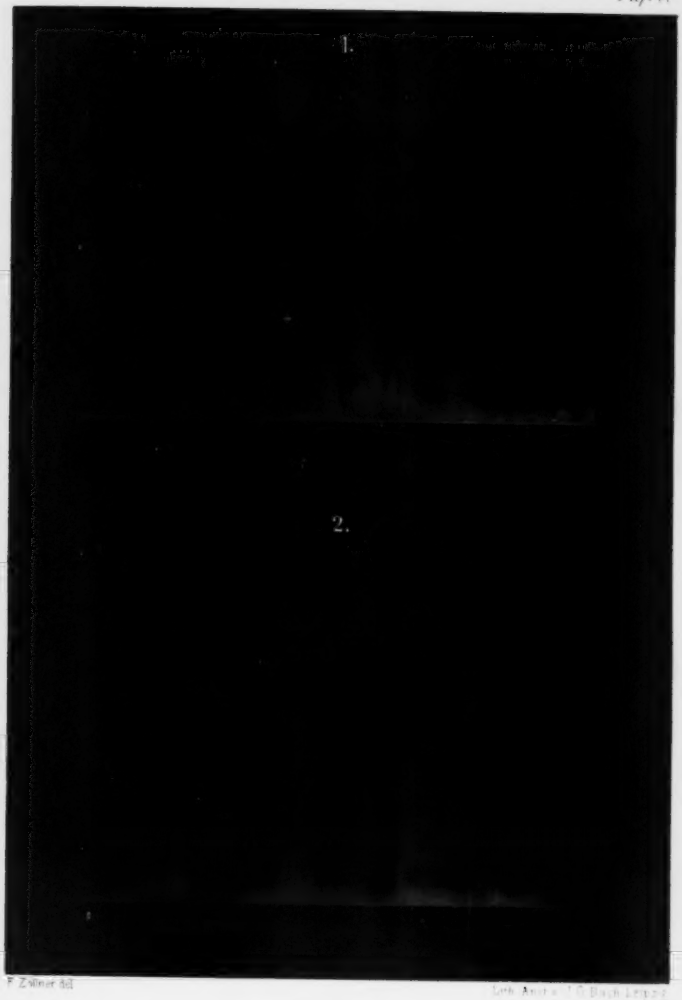


Fig. 11.





F. Zöllner del.

Lith. Anst. v. C. Bach, Leipzig.

Geographische Meilen.

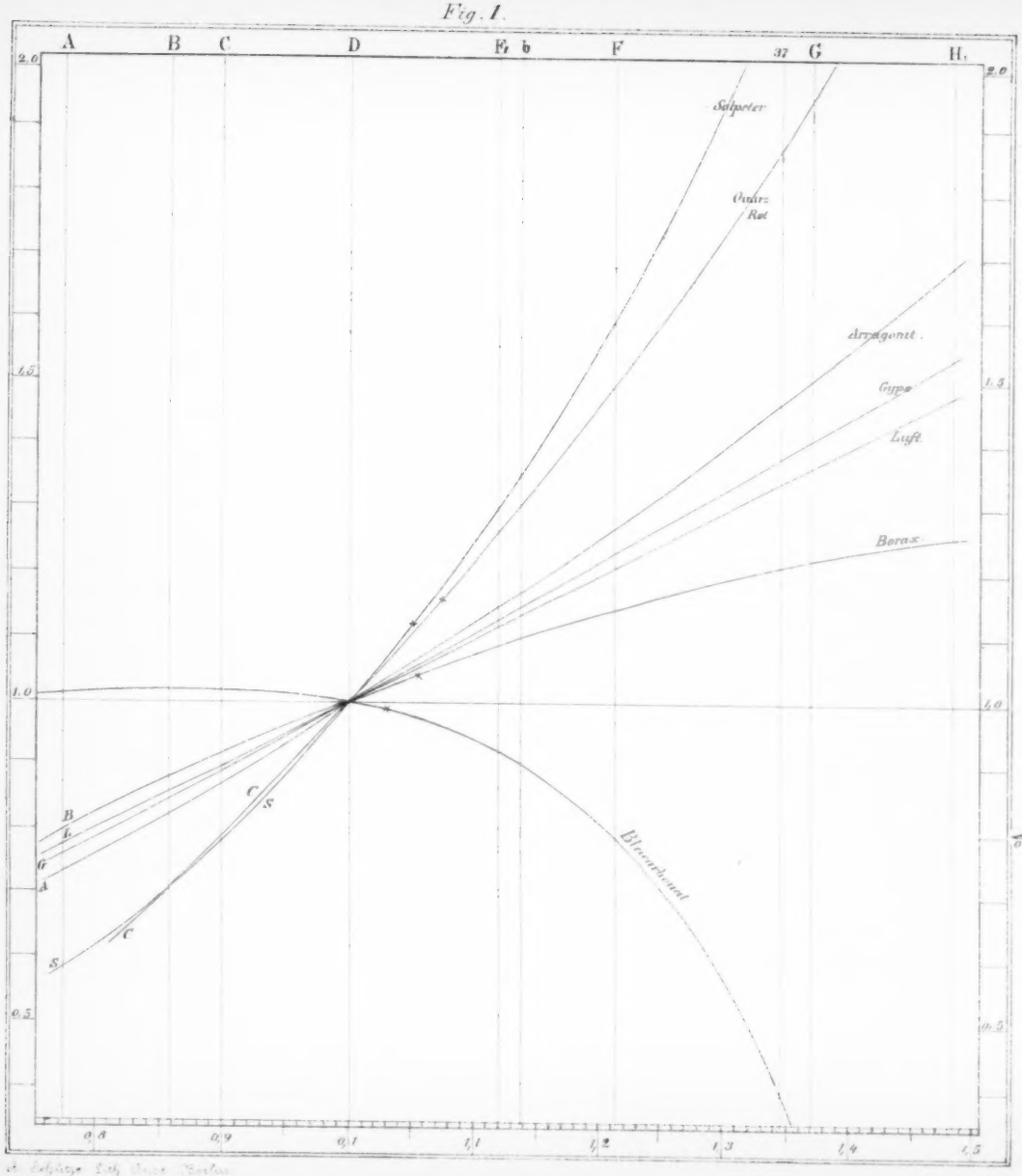
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 Meilen

Fig. 1.
Position 160°
Zeit 10h 22m

Fig. 2.
Dieselbe Protuberanz
Zeit 11h 20m.



Fig. 1.



A. Leffritze Lith. Inst. Berlin

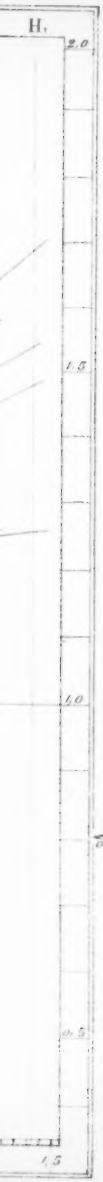


Fig. 7.

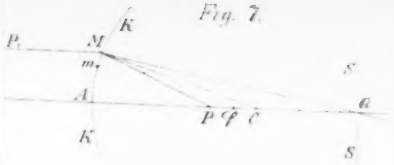


Fig. 6.



Fig. 2.

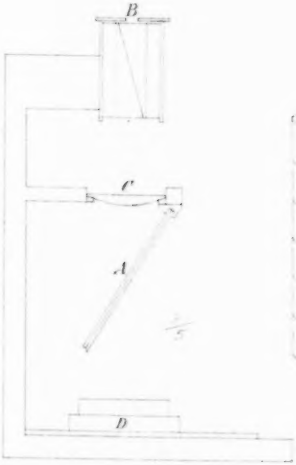


Fig. 3.
(Spirale I.)



Fig. 5.
Spirale X.

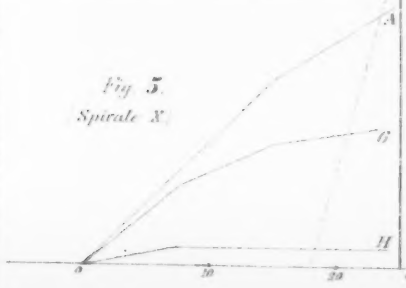


Fig. 4.
(Spirale IX.)



Fig. 1.

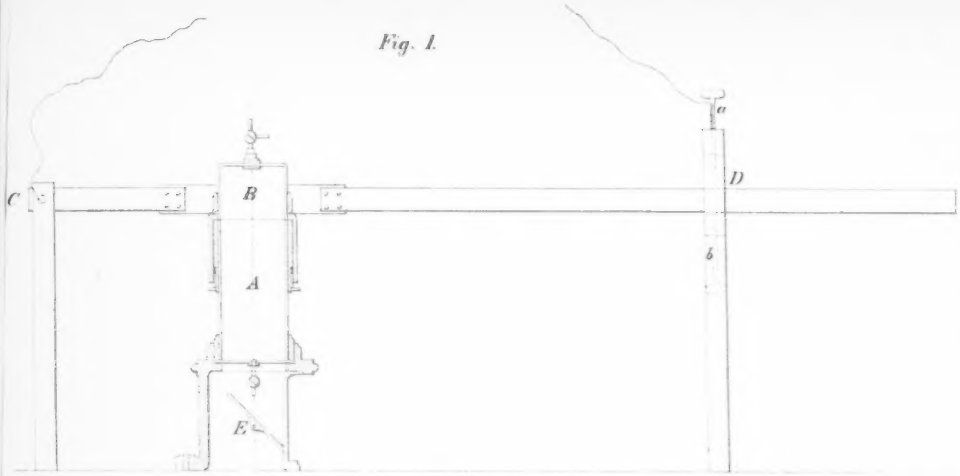


Fig. 9.

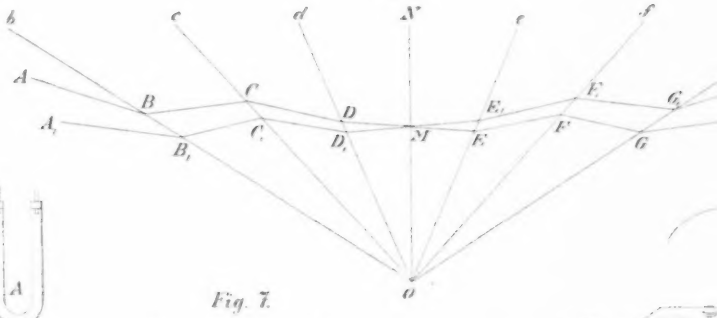


Fig. 5.

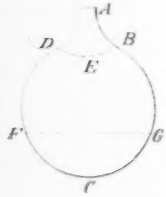


Fig. 2.

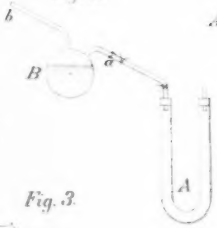


Fig. 3.

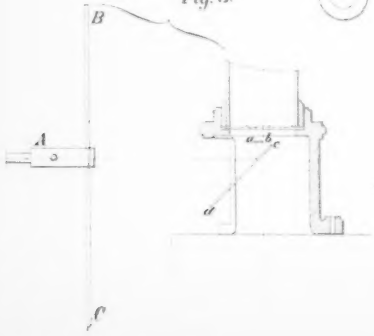
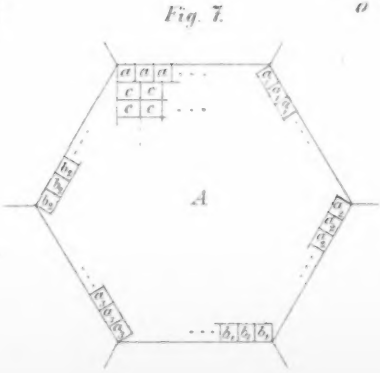
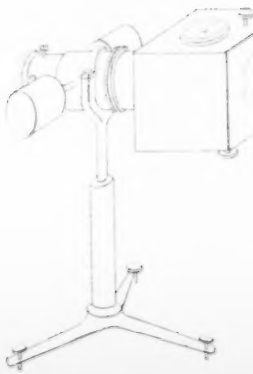


Fig. 7.





A. Bohnitzsch Lith. Inst. Berlin.

Fig. 5.

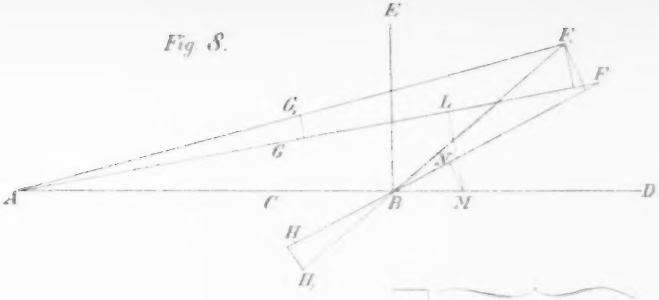


Fig. 4.



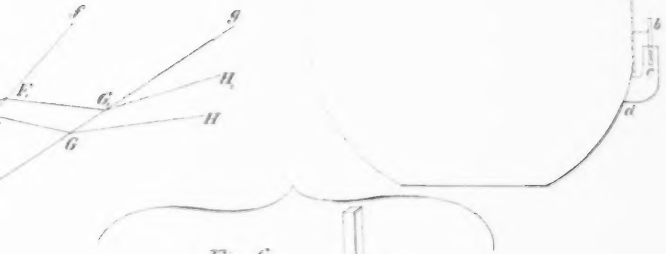


Fig. 6.

